THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

-Paris 6-

par

Léon NEJEM

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

* * *

ETUDE DE SOLS ET GELS

D'ACIDES POLYVANADIQUES

* * *

soutenue le 14 JUILLET 1982 devant le jury composé de :

MM. J. LEFEBVRE président

P. SILBER
J. LIVAGE
R. VIOVY
J. LEMERLE
J. WECK

} examinateurs

UNIV.
LIBRARY
NEBR.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547306_0044

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

-Paris 6-

par

Léon NEJEM

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

* * *

ETUDE DE SOLS ET GELS

D'ACIDES POLYVANADIQUES

* * *

soutenue le 1er JUILLET 1982 devant le jury composé de :

MM. J. LEFEBVRE président

P. SILBER
J. LIVAGE
R. VIOVY
J. LEMERLE
J. WECK

} examinateurs

A mes parents,
à ma femme et à mes enfants.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Polymères Inorganiques de l'Université Pierre et Marie Curie. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. LEFEBVRE de m'avoir acceuilli dans son laboratoire et d'avoir bien voulu diriger cette thèse. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir prodigué ses conseils judicieux qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je le remercie également de présider ce jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur J. LEMERLE, Maître Assistant, qui m'a initié aux techniques de la Chimie Macromoléculaire et qui a suivi cette étude avec intérêt et disponibilité. Qu'il me soit permis de lui témoigner toute ma gratitude pour les nombreuses discussions scientifiques, le soutien et les encouragements qu'il m'a apportés avec compétence et amitié au cours de la préparation et la rédaction de ce travail.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur le Professeur J. LIVAGE de m'avoir initié et encouragé à l'application de la Résonance Paramagnétique Electronique aux acides polyvanadiques. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements de m'avoir permis d'effectuer l'étude par R.P.E. en collaboration avec son laboratoire et d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je suis très heureux de la présence dans le jury de Monsieur le Professeur P. SILBER, à qui je dois une grande partie de ma formation en Chimie Minérale reçue au cours du D.E.A. et un soutien considérable dans le domaine pédagogique. Je lui témoigne toute ma gratitude.

Je remercie respectueusement Monsieur R. VIOVY, Professeur à l'E.N.S. de Saint Cloud, ainsi que Monsieur J. WECK, Directeur des recherches et du développement à la Société Kodak-Pathé, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

L'étude par R.P.E. et les mesures de la conductivité électronique ont été menées en collaboration avec Monsieur N. GHARBI et grâce au concours de Monsieur R. MORINEAU du Laboratoire de Spectrochimie du Solide. Je les remercie chaleureusement pour leur aimable collaboration et pour les discussions que nous avons eues ensemble.

Je tiens à associer à ces remerciements, Monsieur J.P.JOLIVET, Maître Assistant, pour ses observations efficaces. Les nombreuses discussions qu'il a suscitées m'ont été d'une aide précieuse.

J'ai été très sensible à l'aide et à la gentillesse que tous mes collègues de laboratoire ont manifestées à mon égard. Je remercie tout particulièrement Mesdames M. CARPENTIER, J. MAQUET et M. BOURDIN qui, à des titres divers, ont contribué à l'élaboration de cette thèse. J'exprime à tous ma sympathie pour l'aide et l'amitié qu'ils n'ont cessé de m'apporter.

*
* *

- S O M M A I R E -

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR QUELQUES TECHNIQUES UTILISEES 5

I - ETUDE PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE 5

II - ETUDE PAR ULTRACENTRIFUGATION ANALYTIQUE 8

1 - L'équilibre de sédimentation 9

2 - Transition vers l'équilibre de sédimentation 10

3 - Sédimentation libre du soluté 12

III - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE 15

1 - Effet Zeeman électronique 15

2 - Le facteur "g" électronique 16

3 - Couplage spin - orbite 17

4 - Interaction électron - noyau : structure hyperfine .. 18

CHAPITRE II - ETUDE DES SOLS ET GELS D'ACIDES POLYVANADIQUES FORMES A TEMPERATURE AMBIANTE : NATURE ET REACTIVITE ... 21

I - PREPARATION DES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES 21

II - ESPECES PRESENTES DANS LES SOLS POLYVANADIQUES 22

1 - Méthode d'étude et techniques expérimentales 22

2 - Résultats et discussion 25

III - VISCOSITE DES SOLS POLYVANADIQUES 30

1 - Méthode d'étude et techniques expérimentales 30

2 - Résultats et discussion 31

Page

IV - MASSE MOLAIRE, TAILLE ET FORME DES DIFFERENTES ESPECES EN PRESENCE DANS LES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES 36

1 - Caractéristiques des espèces polymères non associées 36

A - Techniques utilisées 36

B - Résultats et discussion 37

2 - Variation de la masse molaire moyenne apparente des acides polyvanadiques en fonction de la concentration des sols 41

A - Techniques expérimentales 41

B - Résultats et discussion 44

3 - Caractéristiques des particules associées 49

V - CONSEQUENCES DE LA PROPORTION VARIABLE D'ESPECES DE CONDENSATION DIFFERENTE DANS LES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES 51

1 - Spectres U.V. - visible des sols 53

2 - Action de la base sur les sols d'acides polyvanadiques 56

A - Cas des sols concentrés 56

B - Cas des sols dilués 63

VI - CONCLUSION 66

CHAPITRE III : PROCESSUS DE FORMATION DES ACIDES POLYVANADIQUES . 67

I - MODIFICATION DU COMPORTEMENT DES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES AU COURS DE L'EVOLUTION A TEMPERATURE AMBIANTE 67

1 - Pourcentage de hauts polymères centrifugeables 67

2 - Spectre U.V. - visible 69

3 - Titrages protométriques rapides 69

4 - Variation des masses molaires moyennes au cours de l'évolution 73

Page

II - FACTEURS INFLUANT SUR L'EVOLUTION DES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES 82
1 - Teneur en V(IV) 82
A - Techniques expérimentales 82
B - Résultats et discussion 83
2 - Concentration en vanadium 85
3 - Température d'évolution 86
4 - Taux d'espèces associées et processus de leur formation 86
5 - Milieu de préparation et d'évolution 90
A - Acidification des solutions 90
B - Présence du lithium dans les sols 92
C - Rôle du solvant 94
III - CONCLUSION 95
CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PREPARATION SUR LES SOLUTIONS OBTENUES 97
I - ETUDE COMPARATIVE DES SOLUTIONS PREPAREES A 25°C ET 50°C 97
II - PREPARATION ET POLYMERISATION DES SOLUTIONS A BASSE TEMPERATURE 99
III - ETUDE COMPARATIVE DES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES PREPARES A BASSE TEMPERATURE ET A TEMPERATURE AMBIANTE . 101
1 - Espèces présentes dans les sols 102
2 - Action de la base sur les sols 106
3 - Viscosité des sols 113
4 - Taille et forme des particules polymères 116
5 - Variation des masses molaires apparentes avec la concentration des sols 116
IV - ORIGINE DES PROPRIETES DIFFERENTES DES POLYMERES PREPARES A BASSE TEMPERATURE 118
V - CONCLUSION 121

Page

CHAPITRE V : ETUDE DE L'ETAT SOLIDE : XEROGEL 123

I - PREPARATION DU XEROGEL 123

II - HYDRATATION ET DESHYDRATATION DU XEROGEL 124

III - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES XEROGELS 128

1 - Xérogel obtenu par séchage à température ambiante .. 129

2 - Xérogel hydraté au maximum 132

3 - Xérogel séché sous vide en présence de P_2O_5 134

IV - LA REMISE EN SOLUTION DU XEROGEL 137

1 - Action de la base sur les solutions 138

2 - Propriétés spectrales des solutions 140

3 - La présence du vanadium IV dans les solutions des xérogels 140

V - ETUDE DES XEROGELS ET SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 142

VI - CONCLUSION 142

CHAPITRE VI : ENRICHISSEMENT DES SOLUTIONS EN V(IV) - COMPOSES A VALENCES MIXTES 143

I - COMPOSES A VALENCES MIXTES INSOLUBLES 144

1 - A partir de l'acide vanadique récent 144

2 - A partir de l'acide polyvanadique évolué 147

II - HYDROSOLS ET GELS VANADIQUES A VALENCES MIXTES 148

1 - Préparation et conditions d'obtention des hydrosols et gels 148

2 - Propriétés des composés à valences mixtes 150

A - Charge des espèces et titrage rapide des sols .. 150

B - Propriétés spectrales des hydrosols 154

C - Fractionnement des solutions 158

D - Condensation des espèces 160

III - PROCESSUS DE FORMATION DES ESPECES A VALENCES MIXTES ... 165

IV - CONCLUSION 169

Page

CHAPITRE VII ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES SOLUTIONS D'ACIDES POLYVANADIQUES 171

I - SPECTROSCOPIE OPTIQUE ET ATTRIBUTION DES BANDES 172

1 - Transferts d'intervalence 172

2 - Transitions d-d 174

3 - Transferts de charge 175

II - MESURES DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE 179

III - ETUDE DES ACIDES POLYVANADIQUES PAR R.P.E. 182

1 - Techniques expérimentales 182

2 - Résultats obtenus 183

IV - DISCUSSION 186

1 - Coordination du vanadium dans les gels 186

2 - Délocalisation de l'électron 192

3 - Le mouvement brownien au sein du polymère 195

V - ETUDE DU XEROGEL PAR R.P.E. 202

1 - Résultats obtenus et discussion 202

2 - Hydratation du xérogel et analyse du mouvement 205

VI - CONCLUSION 213

CONCLUSION GENERALE 215

BIBLIOGRAPHIE 219

*
* *

- INTRODUCTION -

Considérablement étudiés au début du siècle et abandonnés par la suite, les colloïdes et gels minéraux reprennent de plus en plus d'intérêt à l'heure actuelle. Leur stabilité alliée aux différentes propriétés qui peuvent les caractériser (échange d'ions (1), semi-conductivité (2), photochromie (3), anti-corrosion (4), magnétisme (5) ...) en font des matériaux de choix dans la recherche sur les économies d'énergie ou de matière. Par ailleurs, ils sont de bons intermédiaires pour la réalisation d'échantillonnages, souvent difficiles à effectuer avec des matériaux amorphes de faible résistance mécanique. Le pentoxyde de vanadium est un système très étudié en solution colloïdale. De nombreuses préparations ont été proposées (6 à 11), les propriétés évolutives de ces gels ayant été chaque fois signalées.

- Etude du comportement des xérogels selon le mode d'obtention.

- Réduction des sols polyvanadiques et propriétés des produits obtenus.

- Etude spectroscopique des composés polyvanadiques.

*
* *

CHAPITRE I

GENERALITES SUR QUELQUES TECHNIQUES UTILISEES.

I - ETUDE PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE

Lorsqu'on éclaire des petites molécules en lumière polarisée verticalement, l'intensité I de la lumière diffusée par le soluté est la même dans toutes les directions du plan horizontal et elle est égale à :

$$\left[\frac{I}{C}\right]_{c \to o} = KM \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \qquad (1)$$

dn/dc : l'incrément d'indice de réfraction du soluté par rapport au solvant ; c : la concentration de la solution exprimée en mol/l ; K : la constante de Rayleigh, elle est proportionnelle à l'éclairement du faisceau incident et inversement proportionnelle à λ_o^4 (longueur d'onde dans le vide de la lumière utilisée) (12).

En solution de concentration finie et variable, l'intensité diffusée est reliée à la masse molaire (M) par la relation :

$$\frac{KC\ (\frac{dn}{dc})^2}{I} = \frac{1}{M} + 2\ AC \qquad (2)$$

A étant le second coefficient du viriel. Sa valeur donne un aperçu des interactions soluté - solvant possibles ; plus A est grand plus le solvant est un bon solvant (les particules sont mieux dissoutes).

Si les molécules du soluté sont éclairées en lumière naturelle, la lumière diffusée dépend de la direction d'observation. L'équation (2) s'écrit alors :

$$\frac{KC\ (\frac{dn}{dc})^2\ (1 + \cos^2 \theta)}{I} = \frac{1}{M} + 2\ AC \qquad (3)$$

θ étant l'angle formé par le rayon incident et la direction d'observation.

Si les dimensions des particules sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée (approximation de Debye), l'intensité diffusée dépend en plus de la direction d'observation θ. L'expression (3) reste néanmoins valable à angle nul. Par ailleurs, dans tous les calculs, les interactions solvant - soluté sont négligées. L'exploitation des résultats n'est donc valable que dans le cas des solutions infiniment diluées. Il faudra alors extrapoler à angle nul et concentration nulle tous les résultats acquis. Dans ces conditions, pour un angle θ d'observation, l'intensité diffusée peut être exprimée sous la forme suivante :

$$I_\theta = I_o\ P\ (\theta) \qquad (4)$$

Le terme P (θ) ne dépendant que de la forme de la molécule en solution ; I_o (*) étant l'intensité diffusée à angle nul.

La détermination de la masse, forme et dimension des particules, est réalisée par diffusion de la lumière au moyen de la construction d'un diagramme de Zimm (13): on trace un réseau de courbes à différentes concentrations du soluté, donnant la valeur du rapport C/I en fonction de $(\sin^2 \theta/2 + kC)$, k étant une constante arbitraire permettant le tracé commode du diagramme. Le réseau de courbes obtenu par le diagramme de Zimm permet l'extrapolation directe à angle nul et à concentration nulle du rapport C/I. La valeur $(C/I)_{\substack{c \to o \\ \theta \to o}}$ obtenue est reliée au degré de condensation moyen n_w du soluté par la relation suivante :

$$\frac{1}{n_w} = 506 \; I_B \left(\frac{C}{I}\right)_{\substack{c \to o \\ \theta \to o}} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \qquad (5)$$

avec I_B : intensité diffusée par le benzène à 90°C.

On peut alors déterminer la masse moyenne M_w selon la relation :

$$M_w = n_w . M_o \qquad (6)$$

M_o étant la masse de l'élément monomère.

Pour les espèces linéaires flexibles, la moyenne quadratique des distances entre les extrêmités d'une chaîne est calculée à partir de la relation :

(*) L'intensité lumineuse diffusée, considérée I (ou I_θ) représente l'excès de diffusion de la solution par rapport au solvant.

$$\bar{r}^2 = \frac{6 \times \lambda^2}{16\pi \sin^2 \theta/2} \qquad (7)$$

avec x : la valeur de $P(\theta)$ expérimentale déterminée à $\theta = 30°$; $\lambda = \lambda_o/n$, $\lambda_o = 546$ nm : la longueur d'onde de la raie verte du mercure et n : l'indice de réfraction de l'eau ; $\sqrt{\bar{r}^2}$: représente l'écart quadratique moyen en solution.

II - ETUDE PAR ULTRACENTRIFUGATION ANALYTIQUE

Mise au point par Svedberg, l'ultracentrifugation analytique consiste à observer le comportement des particules placées dans un champ de forces centrifuges. Elle a pour but de définir la nature des espèces ainsi que leur comportement dans le milieu étudié.

Le flux J des particules qui sédimentent (14) est défini par l'équation :

$$J = J_{sed} + J_{hydro} + J_{diff} + J_{elec} \qquad (8)$$

où J_{sed} , J_{hydro} , J_{diff} et J_{elec} représentent respectivement les flux de sédimentation, hydrostatique, de diffusion et électrique.

Pour simplifier cette équation, les conditions expérimentales sont choisies de manière que $J_{elec} = 0$. Cela s'effectue en introduisant un excès d'électrolyte indifférent de manière qu'à tout instant le polyion qui migre le plus vite soit entouré d'un nombre suffisant d'ions de signes contraires (15).

Selon la masse des particules qui sédimentent et le type de gradient de concentration formé, différentes techniques de l'ultracentrifugation sont utilisées.

1 - L'équilibre de sédimentation

L'équilibre de sédimentation est réalisé dans le cas suivant (14) (16) :

$$J_{sed} + J_{hydro} + J_{diff} = 0 \qquad (9)$$

Cela nécessite de centrifuger la solution pendant un temps assez long à une vitesse de rotation moyenne (à haute vitesse, l'équilibre est atteint quand tout le soluté est au fond de la cellule). Le temps pour atteindre l'équilibre est parfois très long (plusieurs jours) ; il est d'autant plus grand que la colonne de liquide est longue (17).

Pour un système binaire en équilibre de sédimentation (un soluté et un solvant pur), la masse molaire moyenne du soluté (M_w) est donnée par la relation :

$$M_w = \frac{2\,RT}{(1 - \bar{V}\rho)\omega^2} \quad \frac{\Delta \mathrm{Ln}\, C}{\Delta r^2} \qquad (10)$$

Avec R : constante des gaz parfaits ; T : température absolue ; $(1 - \bar{V}\rho)$: le terme de flottaison, $\bar{V}$ étant le volume spécifique partiel du soluté et ρ : la masse volumique du solvant ; ω : la vitesse angulaire de rotation $\omega = \frac{2\,\pi\,n}{60}$, avec n : le nombre de tours par minute ; C : la concentration de la solution à la distance r de l'axe de rotation du rotor.

Pour mesurer M_w, on est amené à tracer le logarithme de la concentration en fonction du carré des distances r à l'axe de rotation

en différents points de la cellule. La pente tg β de la droite est alors reliée à la masse molaire par la relation :

$$M_w = \frac{2\,RT}{(1 - \bar{V}\rho)} \frac{tg\,\beta}{\omega^2} \qquad (11)$$

Le terme de flottaison $(1 - \bar{V}\rho)$ est déterminé par la pente de la droite représentative de la densité de la solution en fonction de la concentration exprimée en g/ml. Si on exprime la concentration de la solution en mole par litre d'élément monomère de Masse M_o (dans notre cas M_o est considérée voisine de 100), la pente tg δ de la droite est alors reliée au terme de flottaison par la relation suivante (si on suppose que la condensation est effectuée sans perte de masse) :

$$(1 - \bar{V}\rho) = 10^3 \frac{tg\,\delta}{M_o} \qquad (12)$$

Le degré de condensation moyen en poids n_w est alors donné par la relation :

$$n_w = \frac{M_w}{M_o} = \frac{2\,RT}{10^3\,\omega^2} \frac{tg\,\beta}{tg\,\delta} \qquad (13)$$

2 - Transition vers l'équilibre de sédimentation

Archibald (18) a montré qu'il est possible d'appliquer les lois relatives à l'équilibre de sédimentation et de déterminer les masses molaires d'après les expériences en cours de sédimentation, tant qu'il reste du soluté au ménisque de la cellule de centrifugation. Dans ce cas particulier, les conditions d'équilibre sont réalisées uniquement au ménisque et au fond de la cellule.

L'exploitation des clichés fait intervenir de nombreux paramètres expérimentaux propres à la centrifugation et à l'agrandissement nécessaire à l'analyse des plaques photographiques (16) (19) L'utilisation de l'optique schlieren nécessite en particulier de connaître l'incrément d'indice de réfraction dn/dc du soluté par rapport au solvant. C'est la variation de ce paramètre, en fonction du temps de centrifugation, qui est enregistré sur les plaques photographiques.

Les clichés sont analysés selon la méthode de Trautman (20) (21). On définit un terme q_m tel que :

$$q_m = (M_w)_{app} (1 - \bar{V}\rho) C_o - (M_Z)_{app} (1 - \bar{V}\rho) \Delta C_m \qquad (14)$$

où : M_w et M_Z sont les moyennes en poids et "Z" de la masse molaire du soluté ; $\Delta C_m = C_o - C_m$, C_o étant la concentration initiale de la solution et C_m la concentration au ménisque.

La masse molaire moyenne apparente $(M_w)_{app}$ du soluté est déterminée au moyen d'un diagramme où l'on porte le terme $q_m \frac{dn}{dc}$ en fonction de $\Delta C_m \frac{dn}{dc}$. Ces termes sont définis par les relations suivantes :

$$q_m \frac{dn}{dc} = \frac{RT \operatorname{tg} \alpha \, y_m}{\omega^2 \, r_m \, e \, L \, m_y \, E} \qquad (15)$$

$$\Delta C_m \frac{dn}{dc} = \frac{\operatorname{tg} \alpha \, A}{e \, L \, m_x \, m_y \, E^2} \qquad (16)$$

avec α : angle du diaphragme schlieren ; y_m : hauteur sous le gradient de concentration au ménisque ; r_m : distance entre l'axe de rotation et le ménisque de la solution ; e : épaisseur de la cellule

de centrifugation, L : bras de levier optique du système optique schlieren ; m_x et m_y : agrandissements optiques de l'ultracentrifugation respectivement dans le sens des abscisses et dans le sens des ordonnées ; E : agrandissement de l'agrandisseur ; A : l'aire sous le gradient de concentration du ménisque à un instant t.

L'extrapolation à $\Delta C_m \frac{dn}{dc} = 0$ fournit la valeur $(qm \frac{dn}{dc})_o$ reliée à la masse molaire par la relation :

$$(M_w)_{app} = \frac{(q_m \frac{dn}{dc})_o}{(1 - \bar{V}_\rho)(\Delta C_m \frac{dn}{dc})_o} \qquad (17)$$

En introduisant la valeur de $(1 - \bar{V}_\rho)$, déterminée par la relation (12), on a :

$$n_w = \frac{(q_m \frac{dn}{dc})_o}{10^3 \ tg\delta \ (\Delta C_m \frac{dn}{dc})_o} \qquad (18)$$

$(\Delta C_m \frac{dn}{dc})_o$ étant la valeur obtenue lorsque $q_m \frac{dn}{dc} = 0$

la valeur de $(\Delta C_m \frac{dn}{dc})$ pour $(q_m \frac{dn}{dc})_o$ est déterminée à partir d'une centrifugation analytique complémentaire à basse vitesse.

3 - Sédimentation libre du soluté

Les expériences de centrifugation sont appelées dans ce cas "des vitesses de sédimentation". Elles permettent de déterminer un coefficient de sédimentation caractéristique d'un couple soluté - solvant.

Les conditions de sédimentation libre sont obtenues dès qu'apparaît au cours de la centrifugation une couche de solvant pur

au ménisque air - solution. Les macromolécules se trouvent alors en sédimentation libre :

$$J_{diff} = 0 \; ; \text{ donc } J = J_{sed} + J_{hydro} \qquad (19)$$

Pour une solution contenant des familles d'espèces ayant des masses molaires très distinctes, si la vitesse de rotation est convenablement choisie, les composés les plus lourds peuvent alors migrer vers le fond de la cellule sans que les espèces légères soient affectées par le champ de forces centrifuges. Les hauts polymères pourront alors se trouver dans les conditions de sédimentation libre, les autres espèces ne représentant qu'une fraction de matière négligeable sous le gradient de sédimentation.

En effet, on peut calculer le coefficient de sédimentation moyen apparent $(S_w)_{app}$: soit par la détermination de la position du pic qui sédimente en fonction du temps de centrifugation (pour les mesures effectuées en optique schlieren) : cette position est déduite de la courbe $dc/dr = f(r)$; soit par la position du front de sédimentation en fonction du temps de centrifugation (pour les mesures de centrifugation effectuées en absorption) : cette position est repérée par celle du point d'inflexion de la courbe $C = f(r)$ qui représente la variation de la concentration dans les différents points de la cellule en fonction de la distance à l'axe de rotation.

Le coefficient de sédimentation apparent est alors défini par la relation de Svedberg :

$$S_{app} = \frac{dr/dt}{\omega^2 r} \qquad (20)$$

qui peut être mise sous la forme.:

$$(\bar{S}_w)_{app} = \frac{2,3 \text{ Log } r}{60\,\omega^2} + \text{cte} \qquad (21)$$

avec r : distance de l'axe de rotation du rotor au front de sédimentation ; t : le temps de centrifugation.

Le coefficient de sédimentation moyen apparent est calculé à partir de la pente tg γ de la droite représentant la variation de Log r en fonction du temps de centrifugation, soit :

$$(\bar{S}_w)_{app} = \frac{2,3 \text{ tg } \gamma}{60\,\omega^2} \qquad (22)$$

Ce coefficient est exprimé en unité Svedberg (1 Svedberg = 10^{-13} unité CGS).

La masse molaire du soluté peut alors être calculée selon la relation suivante relative aux molécules fibrilaires (22) :

$$M_w = \left(\frac{\eta\, N}{\phi^{1/3}\, p^{-1}} \right)^{3/2} \frac{S_o^{3/2}\, [\eta]^{1/2}}{10\,(1-\bar{V}_\rho)^{3/2}} \qquad (23)$$

avec N : nombre d'Avogadro ; η : viscosité absolue du solvant exprimée en poises ; $\phi^{1/3}\, p^{-1}$: constante indépendante du couple polymère solvant selon la théorie de Fox et Flory, elle est égale à $2,6.10^6$ (22) ; S_o : coefficient de sédimentation moyen apparent extrapolé à dilution infinie ; $[\eta]$: viscosité intrinsèque du soluté exprimée en ml/g.

D'une manière générale, la détermination du coefficient de sédimentation moyen apparent S_w et du coefficient de diffusion D_w, nous permet de calculer une moyenne mixte de la masse molaire du soluté, selon l'équation de Svedberg (23) :

$$M_{w,w} = \frac{S_w}{D_w} \frac{RT}{(1-\bar{V}_\rho)} \qquad (24)$$

En introduisant la valeur de $(1-\bar{V}_\rho)$, déterminée par la relation (12), on a :

$$n_{w,w} = \frac{S_w\ RT}{10^3\ D_w\ tg\,\delta} \qquad (25)$$

III - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

1 - Effet Zeeman électronique

Dans un champ magnétique, l'électron libre subit une interaction qui peut être décrite par l'hamiltonien $\hat{H}$:

$$\hat{H} = - \mu_e \,.\, \hat{H} = g_e \,.\, \beta_e \,.\, \hat{H} \,.\, \hat{S} \qquad (26)$$

avec μ_e : moment magnétique ; $\hat{H}$: opérateur du champ magnétique ; g_e : rapport gyromagnétique = 2,0023 ; β_e : magnéton de Bohr = $0{,}9.10^{-20}$ erg/gauss ; $\hat{S}$: opérateur de spin électronique.

Dans un repère orthonormé où Z est pris selon la direction du champ magnétique, les composantes le long de X et Y sont alors nulles, d'où :

$$\hat{H} = g_e \,.\, \beta_e \,.\, \hat{H}_z \,.\, \hat{S}_z \qquad (27)$$

Par l'application de cet hamiltonien sur les fonctions du spin $|\ m_s>$ de l'électron, caractérisées par les valeurs propres $|+\frac{1}{2}>$ et $|-\frac{1}{2}>$, on a alors :

$$\hat{H}|m_s> = \pm \frac{1}{2}\, g_e \,.\, \beta_e \,.\, H|m_s> \qquad (28)$$

Le champ magnétique lève la dégénérescence des deux sous niveaux de spin. On obtient donc deux niveaux d'énergie dépendant du champ H : c'est l'effet Zeeman électronique.

La R.P.E. consiste à induire des transitions dipolaires magnétiques entre ces deux niveaux, dues à l'interaction entre la composante magnétique du rayonnement électromagnétique et les moments magnétiques du système (spins électroniques). L'énergie de transition est donnée par la loi de Bohr :

$$\Delta E = h\nu = g_e \,.\, \beta_e \,.\, H \qquad (29)$$

avec h : constante de Planck ; ν : fréquence du rayonnement. Cette énergie est très faible, de l'ordre du cm^{-1}. La spectroscopie R.P.E. se situe donc dans le domaine des hyperfréquences ($\Delta E = 10^{-4}$eV, $\nu = 10^4$ MHz, λ = 1 cm).

2 - Le facteur "g" électronique

Dans un champ de ligands, l'ion subit un ensemble d'interactions (champ cristallin, couplage spin - orbite ...) qui lèvent les dégénérescences du niveau fondamental. La différence d'énergie entre les deux niveaux Zeeman mis en jeu dans la transition est donnée en fonction du facteur g par la relation :

$$h\nu = g \,.\, \beta \,.\, H \qquad (30)$$

La détermination expérimentale des valeurs du tenseur g, ainsi que ses axes principaux, permettent d'obtenir des renseignements sur la nature de l'ion et son degré d'oxydation, sur la symétrie de son environnement ainsi que sur la force du champ cristallin auquel il est soumis et la nature de la liaison avec ses ligands.

En symétrie axiale, avec OZ comme axe de distorsion, on a deux valeurs de g :

$$g_{//} = g_z \quad \text{et} \quad g_{\perp} = g_x = g_y \qquad (31)$$

En solution, on observe une raie dont la position est donnée par :

$$g = \frac{1}{3}(g_{//} + 2\, g_{\perp}) \qquad (32)$$

3 - Couplage spin - orbite

Pour un électron dans un atome ou un ion, le moment angulaire comprend deux composantes : une de spin et une d'origine orbitale. Les moments angulaires étant des quantités vectorielles, ils ont la possibilité de se coupler pour former un moment angulaire résultant.

Le couplage spin - orbite lève la dégénérescence $(2\,S + 1)\,(2\,L + 1)$ de chaque terme. On aura alors des niveaux caractérisés par des valeurs de J comprises entre $|L - S|$ et $|L + S|$ ou L, S et J sont les nombres quantiques.

Du point de vue des propriétés magnétiques, les deux moments cinétiques $\vec{L}$ et $\vec{S}$ peuvent se coupler et donner un moment cinétique $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

L'énergie qui résulte du couplage spin - orbite peut s'exprimer au moyen de l'hamiltonien $\lambda . \vec{L} . \vec{S}$ où λ est la constante du couplage spin - orbite de l'ion libre.

Le champ cristallin agit sur le moment orbital $\vec{L}$ de l'ion et lève partiellement la dégénérescence orbitale. Pour V(IV) dans un groupement vanadyle, le champ considéré est faible, l'état fondamental n'est pas dégénéré, la valeur moyenne de L est nulle $<L> = 0$. Un calcul de perturbation conduit à une énergie du deuxième ordre :

$$E^{(2)} = \mu_B . \hat{H} . g . \vec{S} \quad \text{où} \quad g = g_e - \frac{n\lambda}{\Delta E} \qquad (33)$$

avec μ_B : magnéton de Bohr ; n : fonction de l'état excité.

4 - Interaction électron noyau : structure hyperfine

Le couplage hyperfin est l'interaction entre spins électroniques S et spins nucléaires I conduisant à $(2\ I + 1)\ (2\ S + 1)$ états. Cette interaction se traduit par la séparation de chaque niveau $|M_s>$ en $(2\ I + 1)$ niveaux $|M_s, M_I>$. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H} = g . \beta . \hat{H} . \hat{S} + A . \hat{S} . \hat{I} \qquad (34)$$

A étant le tenseur du couplage hyperfin.

En R.P.E. chaque transition $\Delta M_s = \pm 1$ (dite structure fine) donnera un spectre avec $(2\ I + 1)$ transitions hyperfines ($\Delta M_I = 0$). En première approximation, ces transitions sont de même intensité et espacées régulièrement de part et d'autre de la transition normale

observée quand $I = 0$. Les $(2\ I + 1)$ transitions donnent $(2\ I + 1)$ raies dont l'espacement mesure le paramètre d'interaction hyperfin (pour V(IV) on a $S = \frac{1}{2}$ et $I = \frac{7}{2}$).

En symétrie axiale, si le V(IV) possède un axe de symétrie selon l'axe OZ, A est anisotrope et on aura alors :

$$A_{zz} = A_{//} \qquad \text{et} \qquad A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} \qquad (35)$$

En solution, la composante anisotrope qui correspond à l'interaction dipolaire s'annule et il ne reste que $(2\ I + 1)$ raies distantes de A_{iso}. La comparaison des spectres de solutions et solutions gelées permet d'atteindre les valeurs de A_{iso} et A_{aniso}. La tenseur du couplage hyperfin total est en effet la somme de deux composantes : l'une isotrope liée à la probabilité de la présence de l'électron sur le noyau, l'autre due à l'interaction dipolaire qui dépend de la distance électron - noyau.

Les tenseurs g et A étant fortement anisotropes dans le spectre de poudre du V(IV), les raies parallèles extérieures sont relativement bien séparées tandis que le centre du spectre correspond à un recouvrement des composantes // et $\perp$. $A_{//}$ est déterminé expérimentalement à partir de la position des raies extrêmes :

$$A_{//} = \frac{H_{//}^{-7/2} - H_{//}^{+7/2}}{7} \quad \text{et} \quad g_{//} = \frac{h\nu}{\beta \langle H^{\circ}_{//} \rangle} \qquad (36)$$

$\langle H^{\circ} \rangle$ étant le champ magnétique moyen des composantes parallèles.

*
* *

CHAPITRE II

ETUDE DES SOLS ET GELS D'ACIDES POLYVANADIQUES FORMES A TEMPERATURE AMBIANTE: NATURE ET REACTIVITE.

I - PREPARATION DES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES

Les sols d'acides polyvanadiques étudiés sont préparés par échange d'ions dans une résine DOWEX 50 WX_2, 50 - 100 mesh, sous forme H^+, à partir d'une solution de métavanadate de sodium. Dès la sortie de la colonne où a lieu l'échange les solutions sont jaune orangé. Elles évoluent spontanément à température ambiante et deviennent brunes, tandis que la viscosité du milieu augmente suite à la formation des espèces très polymérisées. Quand la concentration en vanadium est supérieure à 0,1 mol/l des gels sont obtenus au terme de l'évolution (environ 15 jours à 20°C).

Un échangeur minéral (acide antimonique β (24)) peut être également utilisé pour la préparation des solutions d'acides polyvanadiques. Les sols ou gels obtenus au terme de l'évolution sont identiques à ceux préparés à partir d'un échangeur organique.

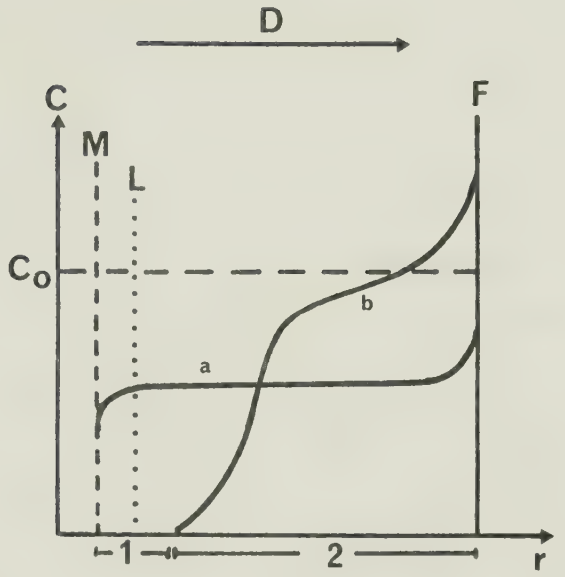
Au cours de l'évolution des solutions, des réactions d'oxydo-réduction avec le solvant ont lieu conduisant à la formation de traces d'ions V(IV) (pour C~0,1 mol/l, $V(IV)/V_{total} \sim 0,4$ % au terme de l'évolution). Dans ce chapitre nous considérons en première approximation que tout le vanadium est pentavalent.

L'étude est menée sur des acides polyvanadiques évolués à température ambiante (voisine de 20°C) et âgés de plus de 45 jours. Dans ces conditions les différents paramètres caractéristiques de ces sols ne varient plus de manière sensible ultérieurement.

II - ESPECES PRESENTES DANS LES SOLS POLYVANADIQUES

1 - Méthode d'étude et techniques expérimentales

La centrifugation préparative des solutions d'acides polyvanadiques permet la séparation des espèces selon leur masse molaire. Chaque espèce se déplace vers le fond du tube selon une vitesse proportionnelle à son coefficient de sédimentation. Les espèces très condensées se trouvent alors concentrées au fond du tube de centrifugation. Le schéma 1 représente la variation de la concentration d'une solution centrifugée, contenant deux groupes d'espèces : légères (a) et lourdes (b). Lorsque la vitesse de rotation et le temps de centrifugation sont convenablement choisis, la concentration des composés peu condensés est pratiquement homogène et égale à leur concentration initiale dans le mélange non fractionné. Les hauts polymères ont alors totalement migré vers le fond du tube de centrifugation.



SCHEMA 1

Centrifugation préparative d'un mélange de deux espèces a et b dont les coefficients de sédimentation sont suffisamment distincts ($S_a < S_b$) :

(D) : direction du champ de force centrifuge
(C) : concentration de la solution
(r) : distance à l'axe de rotation
(M) : ménisque de la solution
(F) : fond du tube de centrifugation
(C_o) : concentration totale de la solution avant la centrifugation
(a) : espèces peu condensées
(b) : hauts polymères
(L) : limite du prélèvement
(1) : phase supérieure "légère"
(2) : phase inférieure "lourde".

Les centrifugations préparatives des solutions sont réalisées à 15000 tours/minute pendant une heure, à l'aide d'une centrifugeuse Pirouette Phywe équipée d'un rotor à angle fixe, la capacité des tubes étant de 45 ml.

Le vanadium est dosé soit par absorption atomique en flamme protoxyde d'azote - acétylène à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 392, soit à l'aide d'un potentiographe Metrohm E 436, à une vitesse très lente, par une solution étalon de $FeSO_4$ en milieu H_2SO_4 (3N) et H_3PO_4 (2N) avec des électrodes de platine et de référence $Ag^+/AgCl$ (25). Avant d'effectuer ce dosage, les polymères sont préalablement dégradés à chaud en milieu basique (NaOH).

La chromatographie est réalisée sur des plaques de silice Merck en utilisant comme éluant un mélange alcool éthylique - acétone à 50 %.

L'électrophorèse est effectuée sur un support poreux (papier Whatman), imbibé d'un électrolyte support (tampon acétique 1 mol/l à pH = 3 ou tampon sulfurique 0,1 mol/l à pH 1,8). L'appareillage utilisé est du type LKB Bromma 2117 Multiphor. Le combiné 3371 E permet d'imposer une différence de potentiel de 500 volts aux extrémités du support et d'étudier le déplacement de la solution dans le champ électrique.

L'ultrafiltration est réalisée sur membranes semi-perméables Pellicon PSAC Millipore (masse molaire nominale minimum des particules retenues égale à 1000) sous pression d'azote.

2 - Résultats et discussion

La centrifugation préparative des sols d'acides polyvanadiques permet de recueillir à la surface du tube de centrifugation une solution jaune orangé composée d'espèces peu condensées, débarassée des hauts polymères rassemblés au fond du tube sous forme d'un gel compact. Le dosage du vanadium sur un prélèvement de 2 ml à la surface de la solution centrifugée permet, par différence avec la concentration initiale, de déterminer la proportion d'espèces condensées dans le sol initial. La figure 1 représente la variation de la proportion de hauts polymères en fonction de la concentration totale en vanadium. Une question se pose alors : quelles sont la condensation et la nature des espèces non centrifugeables dans les conditions ci-dessus ?

La chromatographie sur plaque de silice ainsi que l'électrophorèse, effectuées sur les espèces non centrifugeables, mettent en évidence deux espèces caractérisées par deux taches migrant différemment. Celle qui migre le plus a le même comportement que les ions décavanadiques et son intensité décroît quand la concentration du sol augmente. On peut donc penser que les espèces non centrifugeables sont un mélange d'espèces décavanadiques et d'autres espèces de condensation différente.

Cette hypothèse a été confirmée par l'ultrafiltration des solutions diluées d'acides polyvanadiques dont la concentration est égale ou inférieure à 2.10^{-3} mol/l (dans cette zone de concentration la proportion d'espèces hautement condensées est faible, voire

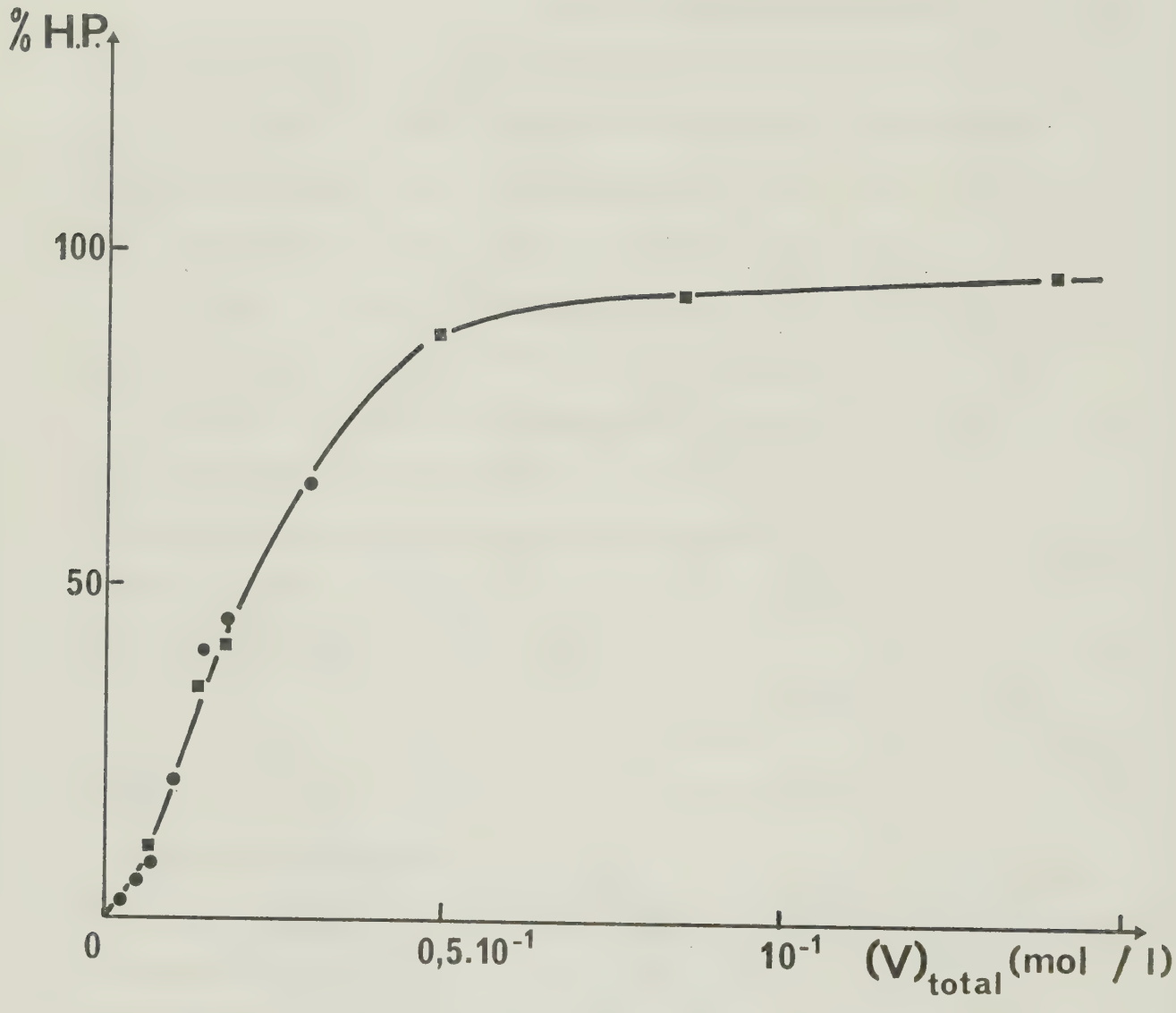


FIGURE 1

Variation de la proportion de hauts polymères centrifugeables (symbolisés par H.P.) en fonction de la concentration totale en vanadium :

- ■ sols évolués à la concentration de préparation
- ● sols évolués à la concentration 0,1 mol/l, dilués à la concentration d'étude.

négligeable). Dans ces conditions, une solution de décavanadate traverse la membrane sans aucune rétention. Par contre, les sols polyvanadiques dilués sont fractionnés : la fraction traversant la membrane est constituée uniquement d'ions décavanadiques (masse molaire 970 déterminée par ultracentrifugation) ; les espèces retenues par la membrane sont nettement plus condensées et seront appelées espèces "polymères". La figure 2 montre comment varie, en fonction de la concentration des sols, la proportion d'espèces retenues sur la membrane après centrifugation préparative des sols. Nous verrons par la suite que les espèces isolées par centrifugation peuvent être considérées comme provenant d'associations des espèces "polymères", elles seront donc appelées espèces "associées".

On peut donc considérer les solutions d'acides polyvanadiques comme étant constituées de trois types d'espèces en équilibre, dont les proportions varient avec la concentration globale du sol (fig. 3) :

$2{,}5\ V_4O_{12}^{4-} + 10\ H^+ \rightleftharpoons H_6V_{10}O_{28} + 2\ H_2O$ espèces décavanadiques

$n\ V_{10} \rightleftharpoons V_{n'} + V_{n''} + \ldots$ espèces polymères

$m(V_{n'}) \rightleftharpoons (V_{n'})_m$ espèces associées

Ainsi, selon la concentration des solutions, une ou plusieurs espèces coexistent. Aux fortes dilutions ce sont les espèces décavanadiques qui prédominent. Par contre, aux grandes concentrations ($C > 5.10^{-2}$ mol/l), pratiquement tout le soluté est constitué d'entités associées. En fait, ce sont les associations entre espèces

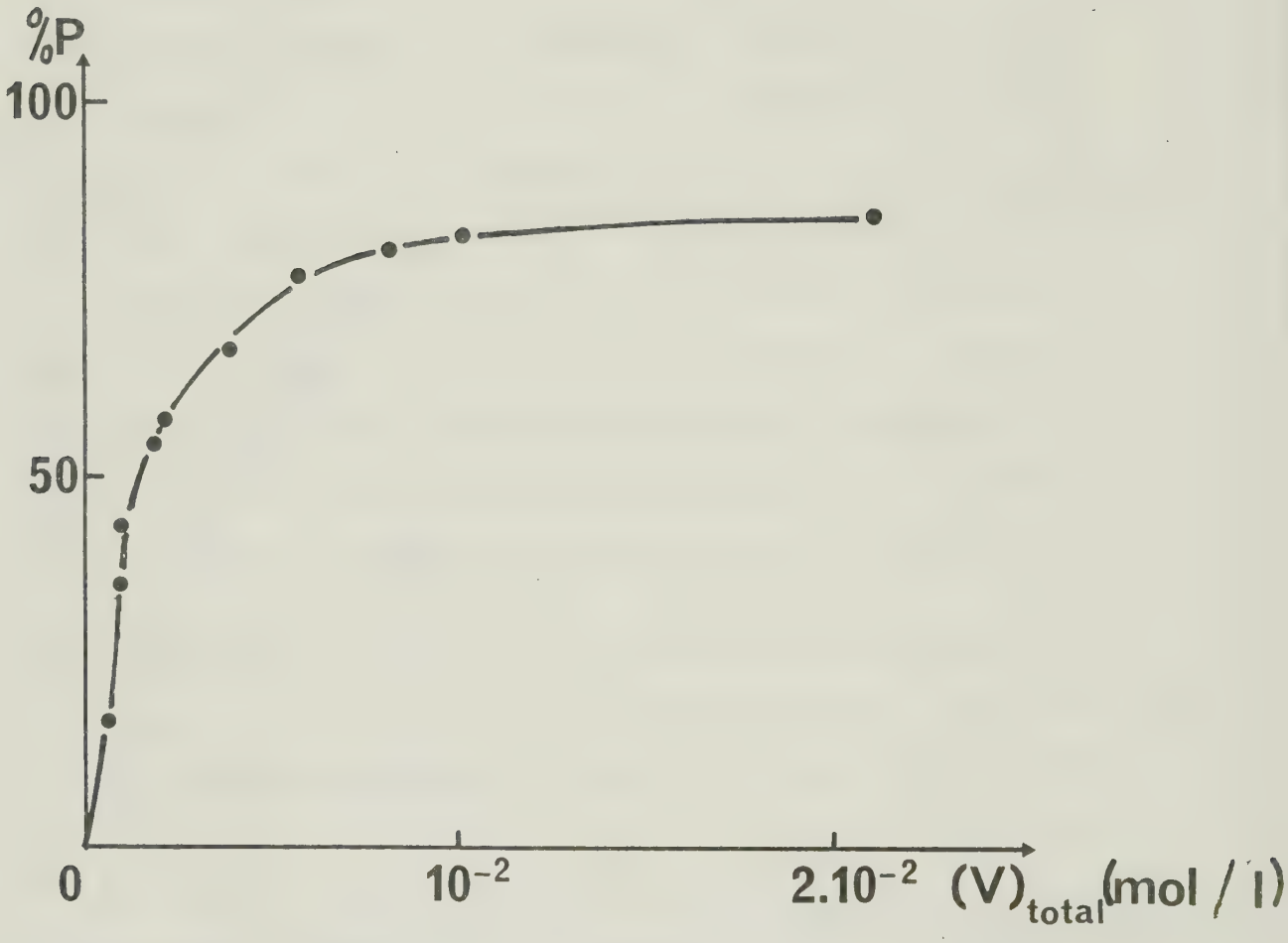


FIGURE 2

Variation de la proportion d'espèces retenues par la membrane (espèces polymères : symbolisée par P), après ultrafiltration de sols d'acides polyvanadiques de concentrations variables préalablement centrifugés, en fonction de la concentration totale en vanadium.

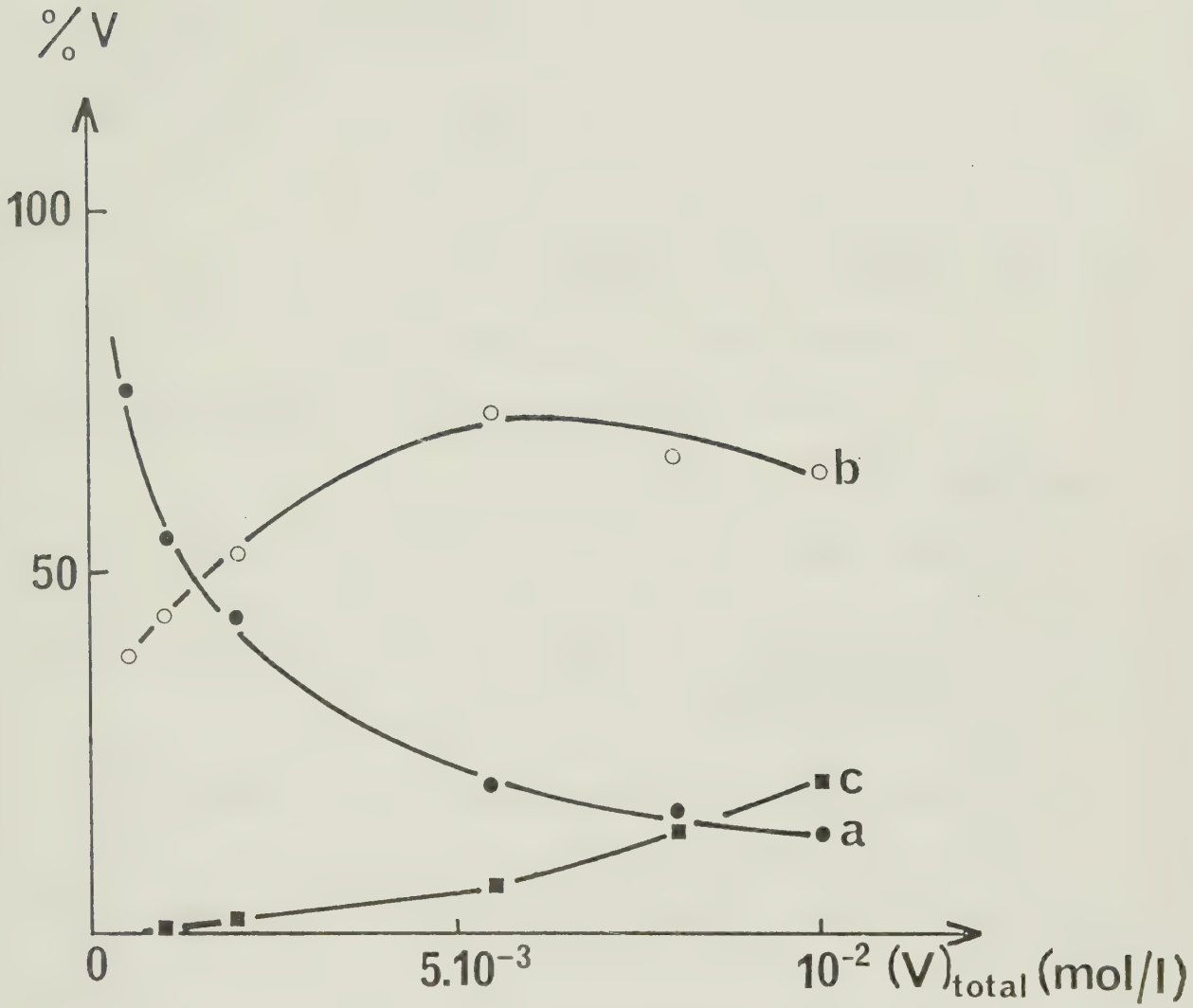


FIGURE 3

Variation de la proportion des différentes espèces dans les sols d'acides polyvanadiques, évolués à température ambiante, en fonction de la concentration totale en vanadium :

(a) espèces décavanadiques

(b) espèces polymères

(c) espèces associées.

polymères qui conduisent à la gélification du système ($C > 0,1$ mol/l). Ces trois types d'équilibre sont réversibles. Ainsi, en diluant un gel et selon l'importance de cette dilution, on peut favoriser la présence de l'une ou l'autre de ces espèces.

III - VISCOSITE DES SOLS POLYVANADIQUES

1 - Méthode d'étude et techniques expérimentales

La viscosité relative d'une solution peut être définie par la relation :

$$\eta_r = \eta / \eta_o \qquad (37)$$

où η et η_o représentent respectivement la viscosité de la solution et celle du solvant (H_2O).

La viscosité spécifique est donnée par la relation :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_r - 1 \qquad (38)$$

La viscosité réduite est déterminée par :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \qquad (39)$$

C étant la concentration de la solution en g /ml.

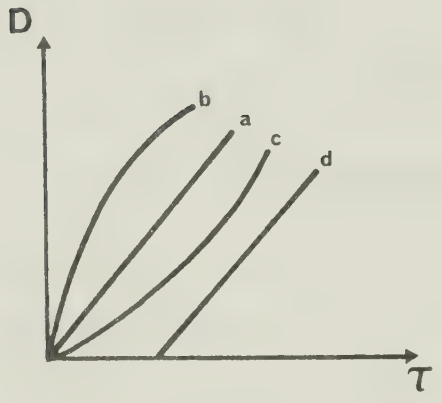
La viscosité intrinsèque est enfin donnée par la relation :

$$[\eta] = \lim [\eta_{red}]_{C \to o} \qquad (40)$$

L'étude de la viscosité a été effectuée à 20°C à l'aide d'un rhéomètre rotatif type Rhéomat 30 permettant de mesurer la force de cisaillement pour une vitesse de cisaillement donnée. La viscosité apparente est alors déterminée par la pente de la courbe représentant la variation de la vitesse de cisaillement D en fonction de la tension de cisaillement τ . Suivant la nature de la solution, différents cas peuvent se présenter (schéma 2).

2 - Résultats et discussion

Lorsque la concentration en vanadium du sol est supérieure à 10^{-2} mol/l, la proportion d'espèces associées devient appréciable (fig. 3). La viscosité du milieu va donc être influencée par leur présence et le sera de plus en plus au fur et à mesure que la concentration du sol augmentera. Les courbes rhéologiques, enregistrées dans ce domaine de concentration, montrent un comportement pseudo-plastique des sols (fig. 4 - b). Aux fortes concentrations en vanadium ($C > 7.10^{-2}$ mol/l, on peut déterminer un seuil d'écoulement dont la valeur augmente avec la concentration du sol (fig. 4 - c). La valeur limite inférieure de la concentration en vanadium pour laquelle les sols comportent un seuil d'écoulement ($C \sim 7.10^{-2}$ mol/l , extrapolée à vitesse de cisaillement nulle), correspond à la zone de concentration pour laquelle les espèces associées constituent la quasi totalité des sols (voir fig. 1). De plus, aux fortes concentrations ($C > 8.10^{-2}$ mol/l), les solutions sont légèrement thixotropes. La courbe retour (C' - fig. 4) ne diffère que peu de la courbe



SCHEMA 2

Variation de la vitesse de cisaillement D en fonction de la tension de cisaillement τ :

(a) fluide idéal (newtonien)

(b) fluide dilatant

(c) fluide pseudoplastique

(d) fluide ayant un seuil d'écoulement.

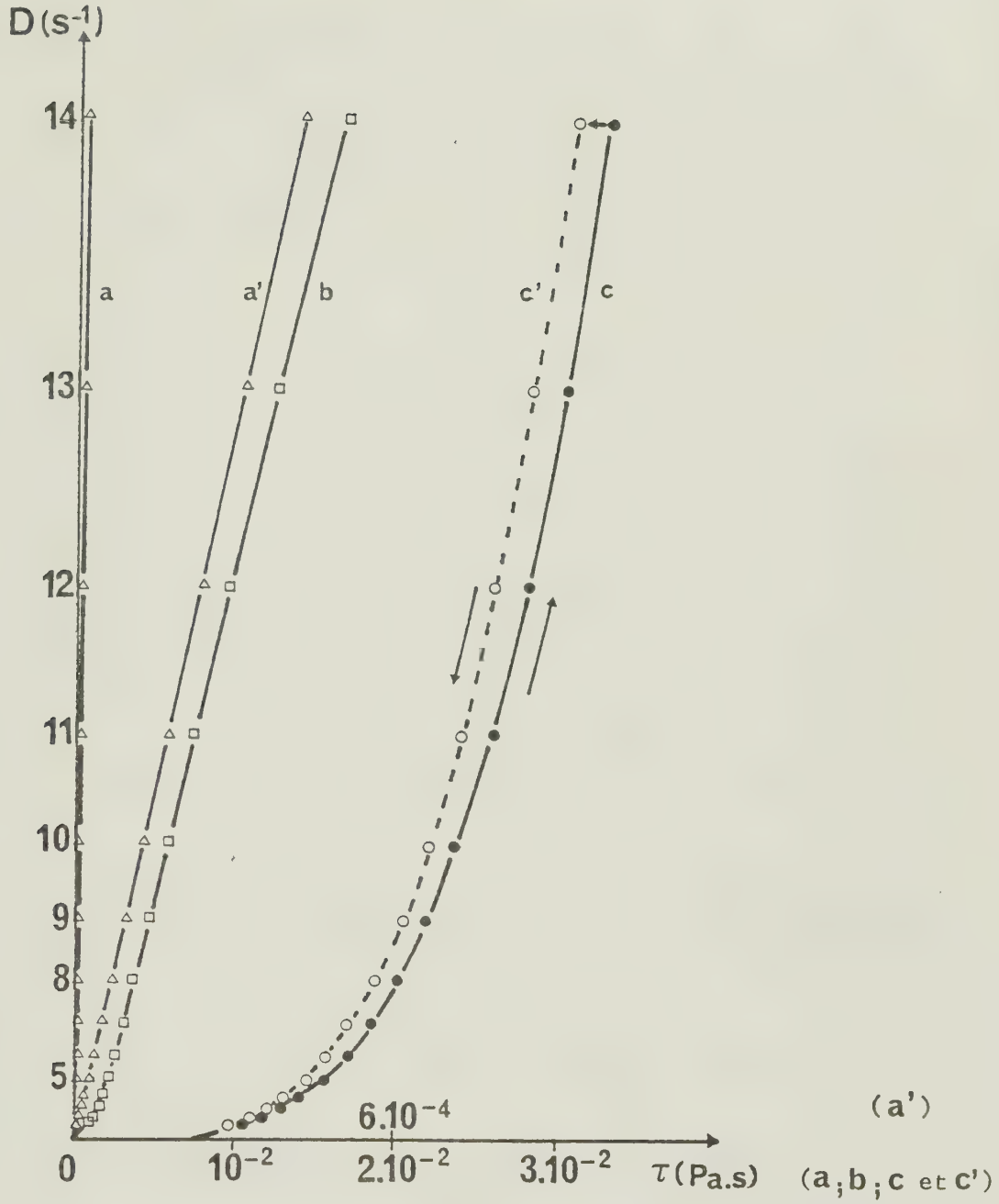


FIGURE 4

Viscosité des sols d'acides polyvanadiques évolués à température ambiante.

Variation de la vitesse de cisaillement (D) en fonction de la tension de cisaillement (τ) :

(a et a') (V) = $9,5.10^{-3}$ mol/l

(b) (V) = 6.10^{-2} mol/l

(c) (V) = $1,27.10^{-1}$ mol/l - courbe aller

(c') (V) = $1,27.10^{-1}$ mol/l - courbe retour.

aller (c), même après un temps de rotation à vitesse maximum de cisaillement de 30 minutes. Ceci peut s'interpréter par le fait que les associations, qui peuvent être rompues par les fortes vitesses de cisaillement, se reforment très rapidement au cours de l'abaissement de la vitesse de cisaillement.

Aux faibles concentrations ($C < 10^{-2}$ mol/l) la proportion d'espèces associées devient faible. La viscosité du milieu est alors due à la présence des espèces polymères. Les solutions sont alors newtoniennes (fig. 4 - a') et la viscosité réduite η_{sp}/C, est indépendante de la concentration du sol en espèces polymères (fig. 5). Celle-ci, mesurée à 20°C, est égale à 145 ml.g^{-1}. Dans ces mesures, on néglige la viscosité des espèces décavanadiques, qui est voisine de celle de l'eau dans le domaine de concentration étudié ($C < 10^{-2}$ mol/l). Compte tenu de la masse molaire des espèces, déterminée par diffusion de la lumière, cette valeur de la viscosité intrinsèque est incompatible avec la théorie d'Einstein (26) (27) et Shimha (écoulement de particules rigides sphériques ou ellipsoïdales) (28). L'écart à cette loi ne peut être dû qu'à la forme des particules qui est linéaire et non pas globuleuse ; cela sera confirmé par la suite.

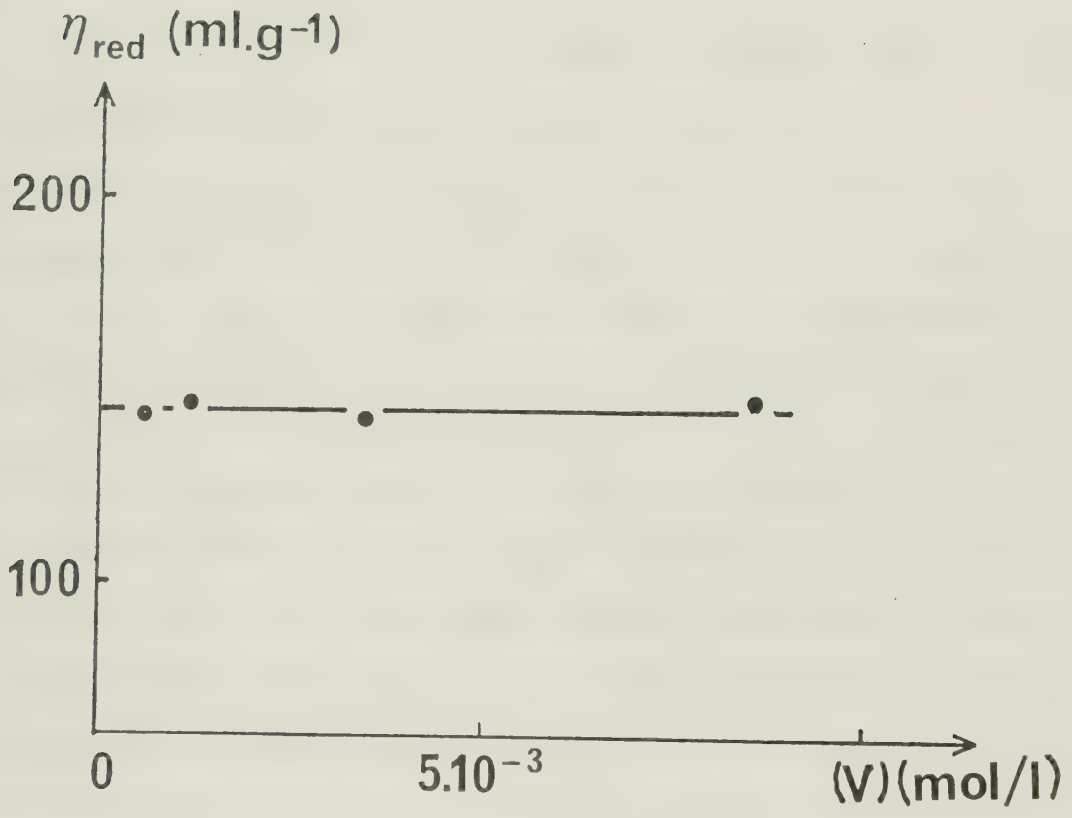


FIGURE 5

Variation de la viscosité réduite des espèces polymères en fonction de leur concentration.

La valeur correspondant à la concentration la plus élevée en espèces polymères a été obtenue à partir d'une solution de concentration 2.10^{-2} mol/l préalablement centrifugée pour éliminer les espèces associées.

IV - MASSE MOLAIRE, TAILLE ET FORME DES DIFFERENTES ESPECES EN PRESENCE DANS LES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES

1 - Caractéristiques des espèces polymères non associées

A - Techniques utilisées

Les mesures de la diffusion sont effectuées en lumière naturelle monochromatique à la longueur d'onde de la raie verte du mercure à l'aide d'un photogoniodiffusomètre FICA. Les intensités diffusées par les solutions sont mesurées par rapport à celle diffusée par du benzène dont on connaît la constante de Rayleigh (12).

Les incréments d'indice de réfraction sont déterminés à l'aide d'un réfractomètre différentiel type Pulfrich. Nous avons utilisé les règles de mélange avancées par Heller (29), selon lesquelles l'indice de réfraction d'une solution varie linéairement avec la concentration du soluté, tout au moins pour des concentrations faibles. Nous avons déterminé dn/dc comme étant la pente de la droite représentative de Δn en fonction de la concentration, Δn étant la différence d'indice entre solution et solvant.

Les solutions diluées d'acides polyvanadiques ne contiennent pratiquement que des espèces décavanadiques et polymères. Par centrifugation préparative, on élimine les traces d'espèces associées existantes tout en éliminant les poussières en suspension dans le milieu. Cela rend la solution surnageante directement utilisable pour les mesures de diffusion de la lumière.

Pour chaque solution utilisée, on dose le vanadium total après centrifugation préparative (à 15000 tours/minute pendant une heure) sur des prélèvements de 15 ml du surnageant. D'autre part, l'ultrafiltration d'une partie de ce prélèvement permet de connaître la proportion des espèces décavanadiques et celle des polymères contenus dans l'échantillon.

B - Résultats et discussion

Dans le domaine de concentration utilisé pour l'étude ($C < 1{,}36.10^{-3}$ mol/l), la proportion d'espèces décavanadiques augmente quand la concentration en vanadium diminue. Par suite, la concentration des espèces décavanadiques est presque constante dans ce domaine. Celles-ci peuvent être considérées comme électrolyte "indifférent". L'excès de lumière diffusée sera donc pris par rapport à une solution de décavanadate de même concentration que celle dans le sol étudié ($C \sim 6.10^{-4}$ mol/l).

Les résultats obtenus par diffusion de la lumière sont représentés sous la forme d'un diagramme de Zimm (13) (fig. 6). Les concentrations prises en considération pour la construction de ce diagramme sont celles des espèces polymères uniquement.

Les effets dus aux charges électriques portées par les différents centres diffusants, peuvent expliquer la forme inhabituelle de ce diagramme de Zimm. Les espèces décavanadiques, considérées comme électrolyte indifférent, ne sont pas suffisantes pour annuler les variations des interactions solvant - soluté avec la

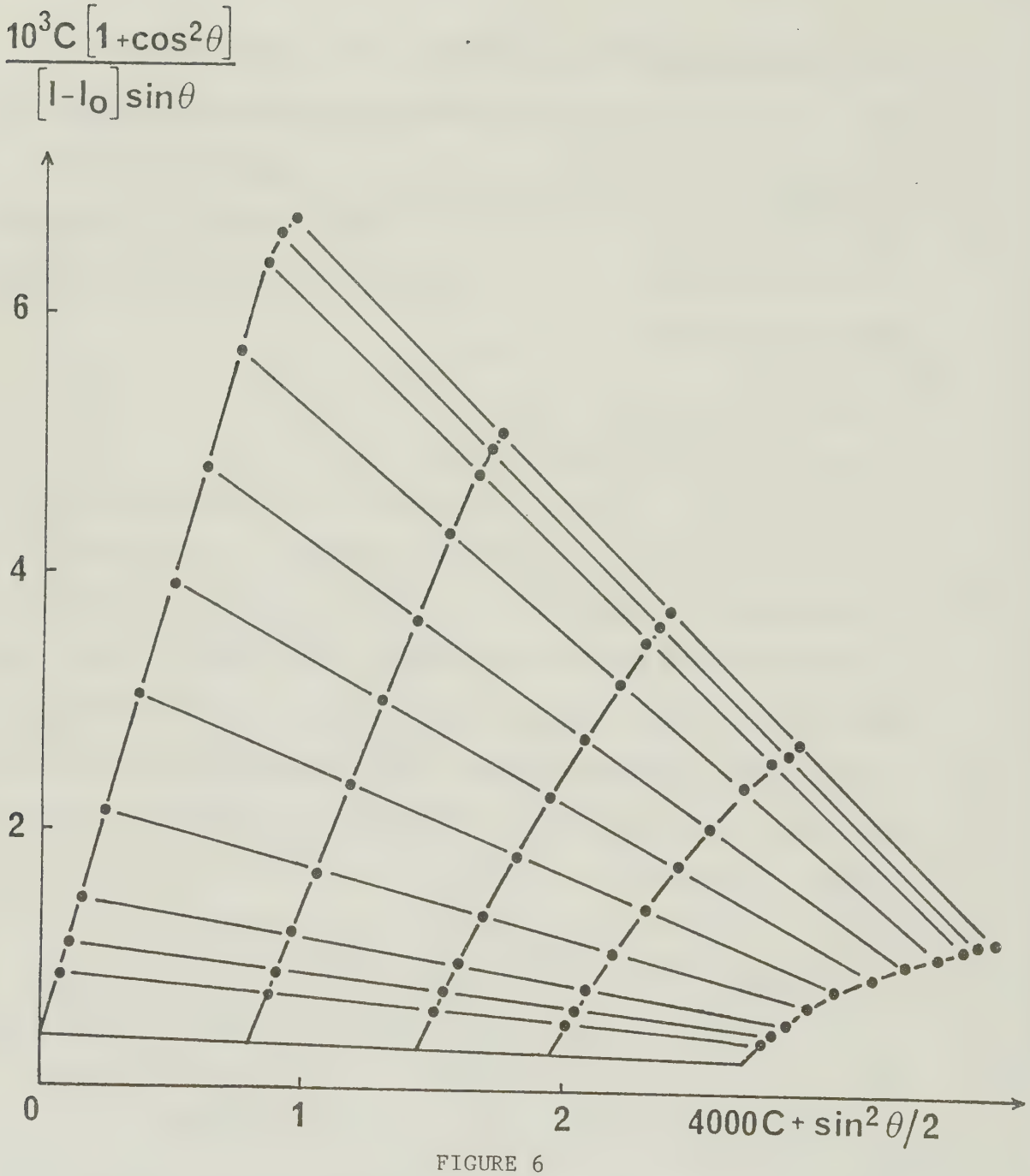


FIGURE 6

Diagramme de Zimm des sols d'acides polyvanadiques évolués à température ambiante.

concentration du soluté. En effet, la pente de la droite $(C/I)_{\theta \to o} = f(c)$ est légèrement négative. Les interactions segment de la particule avec le solvant sont donc plus faibles que les interactions segment-segment. Dans ces conditions, les molécules se replient sur elles - mêmes quand la concentration du polymère augmente engendrant une diminution de la dissymétrie $[Z]$ de la lumière diffusée.

L'addition de $LiNO_3$, en faible concentration ($C = 5.10^{-2}$ mol/l) juste au moment de la mesure, modifie la forme des courbes représentatives de la fonction de distribution de la lumière diffusée à concentration constante, pour la faire tendre, pour toutes les concentrations, vers celle extrapolée à dilution infinie. Néanmoins nous n'avons pu obtenir un diagramme de Zimm où la fonction de distribution de la lumière est indépendante de la concentration en vanadium, car aux grandes concentrations en $LiNO_3$, ce dernier interagit avec le sol puis cause la floculation.

La valeur de C/I extrapolée à concentration et angle nuls est indépendante du solvant de référence utilisé (H_2O ou $LiNO_3$ dilué). On peut donc considérer que cette valeur est significative. La valeur $(C/I)_{\substack{C \to o \\ \theta \to o}}$ est reliée au degré de condensation moyen (n_w) du soluté par la relation (5). On obtient :

$$n_w \sim 1{,}61.10^4 \quad \text{avec} \quad \frac{dn}{dc} = 2{,}36.10^{-2}\ \text{mol}^{-1}.\text{l}.$$

On peut alors calculer selon la relation (6) la masse moyenne des espèces polymères étudiées :

$$M_w = 1{,}6.10^6$$

La fonction de distribution de la lumière diffusée à concentration nulle est reliée à la forme et à la taille de la particule (30). Elle est compatible avec des particules linéaires flexibles (tableau 1) (l'écart quadratique moyen $\sqrt{\bar{r}^2} = 475$ nm est déterminé à partir de la relation (7)).

TABLEAU 1

θ	P(θ) expérimental	P(θ) calculé (pelotes polydispersées)
30°	0,455	0,456
37,5°	0,357	0,355
45°	0,278	0,278
60°	0,186	0,185
75°	0,131	0,131
90°	0,102	0,102
105°	0,083	0,082
120°	0,070	0,069
135°	0,063	0,061
142,5°	0,058	0,057
150°	0,057	0,056

Ces résultats sont en contradiction avec ceux généralement admis pour les particules de V_2O_5 en suspension colloïdale considérées comme des bâtonnets rigides (31) (32). Par contre, ils sont en bon accord avec les résultats obtenus par la résonance paramagnétique électronique (chapitre VII) où des mouvement de rotation locaux ont été

mis en évidence. En effet, le rayon de ce mouvement est du même ordre que la distance entre deux vanadium, donc incompatible avec des bâtonnets rigides.

2 - Variation de la masse molaire moyenne apparente des acides polyvanadiques en fonction de la concentration des sols

A - Techniques expérimentales

Les expériences sont effectuées au moyen d'une ultracentrifugeuse analytique Beckman Spinco modèle E, équipée des optiques Schlieren et absorption et munie d'un lecteur photoélectrique. Les solutions étudiées sont centrifugées avec ou sans électrolyte dilué ($LiNO_3$, NaCl, HCl ...). Quand un électrolyte est ajouté, il l'est juste au moment de la mesure, sous agitation violente. Dans ces conditions, aucune floculation n'a lieu durant le temps de centrifugation. Les résultats ne sont pratiquement pas affectés par la nature et la présence de l'électrolyte. Toutes les mesures sont faites sur des sols non fractionnés, quelle que soit la concentration utilisée.

Les cellules de centrifugation ont la forme de secteurs cylindriques pour éviter les mouvements de convection. Le type de cellule ainsi que la vitesse de rotation dépendent de la technique utilisée :

(i) pour la méthode d'Archibald (en optique Schlieren) on a utilisé une cellule double secteur (l'un est rempli de solution,

l'autre de solvant servant de référence) type Kel F de 12 mm à remplissage homogène ; la vitesse de rotation est alors de 48000 ou 56000 tours/minute. L'incrément d'indice de réfraction du soluté par rapport au solvant est mesuré en optique Schlieren à basse vitesse (10000 tours/minute) en cellule à frontière synthétique (16) type double secteur à capillaire.

(ii) Pour les mesures des coefficients de sédimentation, on a utilisé des cellules à simple ou double secteur de 6 ou 12 mm d'épaisseur, avec une vitesse de rotation de 10000 tours/minute. Dans ce cas, les courbes de distribution des coefficients de sédimentation sont obtenues par le calcul de ce coefficient, correspondant à des fractions successives représentant la même quantité du composé sous le gradient de concentration. On mesure les vitesses respectives de migration des points d'ordonnées équidistantes sur le front de sédimentation. les coefficients sont corrigés de l'effet de dilution dû à la forme sectorielle de la cellule, puis extrapolés à temps infini de centrifugation afin de négliger les effets de diffusion. Le traitement des données (correction, calculs, extrapolation) est effectué à l'aide d'un ordinateur IRIS 80 pour lequel un programme de calcul a été mis au point au laboratoire (33). Les coefficients de sédimentation ont été aussi déterminés (à 10000 tours/minute) selon la méthode de Vinograd (34) en utilisant une cellule spéciale. Cette cellule permet de déposer, durant la centrifugation, une goutte de soluté sur une couche de solvant plus dense (solvant utilisé : soit du sucrose 20 % dans $LiNO_3$ 10^{-2} mol/l , soit de l'acide trichloroacétique 1,5 mol/l).Cette technique (centrifugation

de bande) permet de séparer les différentes espèces en présence avec une meilleure résolution. La valeur d'un coefficient de sédimentation étant caractéristique du couple solvant - soluté, il convient, pour comparer les valeurs obtenues selon cette technique à celles déterminées à partir d'une centrifugation conventionnelle, de les corriger en tenant compte des différences de densité et viscosité du solvant.

(iii) Pour les mesures faites à l'équilibre de sédimentation (en absorption), on utilise des cellules d'Yphantis (35) (36) à courte colonne pour atteindre rapidement l'équilibre de sédimentation. Pour aboutir à l'équilibre, il faut centrifuger la solution pendant environ 24 heures à vitesses de rotation moyenne (15000 tours/minute).

La migration des particules dans la cellule est suivie à l'aide de systèmes optiques Schlieren ou à absorption. Dans la méthode d'Archibald, la surface des courbes est mesurée par l'intermédiaire de plaques photographiques qui sont planimétrées à la suite d'un agrandissement. Par contre, en absorption, un lecteur photoélectrique rapide donne directement la courbe $D = f(r)$ sur l'enregistrement (D : la densité optique). Dans ce cas, la longueur d'onde est sélectionnée selon la concentration de la solution analysée au moyen d'un monochromateur.

L'optique Schlieren est utilisée pour les solutions de concentration suffisamment élevée $(V) > 2.10^{-2}$ mol/l ; par contre, pour des solutions plus diluées il faudra employer l'optique à absorption.

Le terme de flottaison est déterminé à partir des mesures de la densité des solutions. Celles-ci sont effectuées par un densimètre automatique (DMA 02 C) permettant de relier la fréquence d'un oscillateur rempli d'une solution à la masse volumique de celle-ci.

B - Résultats et discussion

Dans tout le domaine de concentration des sols polyvanadiques, tel que $C \gg 10^{-3}$ mol/l, deux familles d'espèces sédimentant librement sont mises en évidence. Elles sont d'autant mieux résolues que la concentration globale du sol est faible. La famille qui sédimente le plus vite (dite "rapide"), est nettement plus polydispersée que celle qui sédimente le moins vite (dite "lente"), comme l'indique la répartition des coefficients de sédimentation apparents (S_{app}) représentée sur la figure 7.

La figure 8 représente la variation des coefficients de sédimentation apparents mesurés pour des sols de différentes concentrations en vanadium. Pour les concentrations inférieures à 10^{-3} mol/l, on n'observe plus qu'une espèce sédimentant librement. Les mesures effectuées en centrifugation de bande (34) (soit dans un milieu d'acide trichloroacétique 1,5 mol/l, soit du sucrose 20% dans $LiNO_3$ 10^{-2} mol/l) confirment ce résultat. Les valeurs de S_{app} obtenues par cette technique sont, après correction pour ramener à solvant identique, comparables à celles obtenues en sédimentation libre.

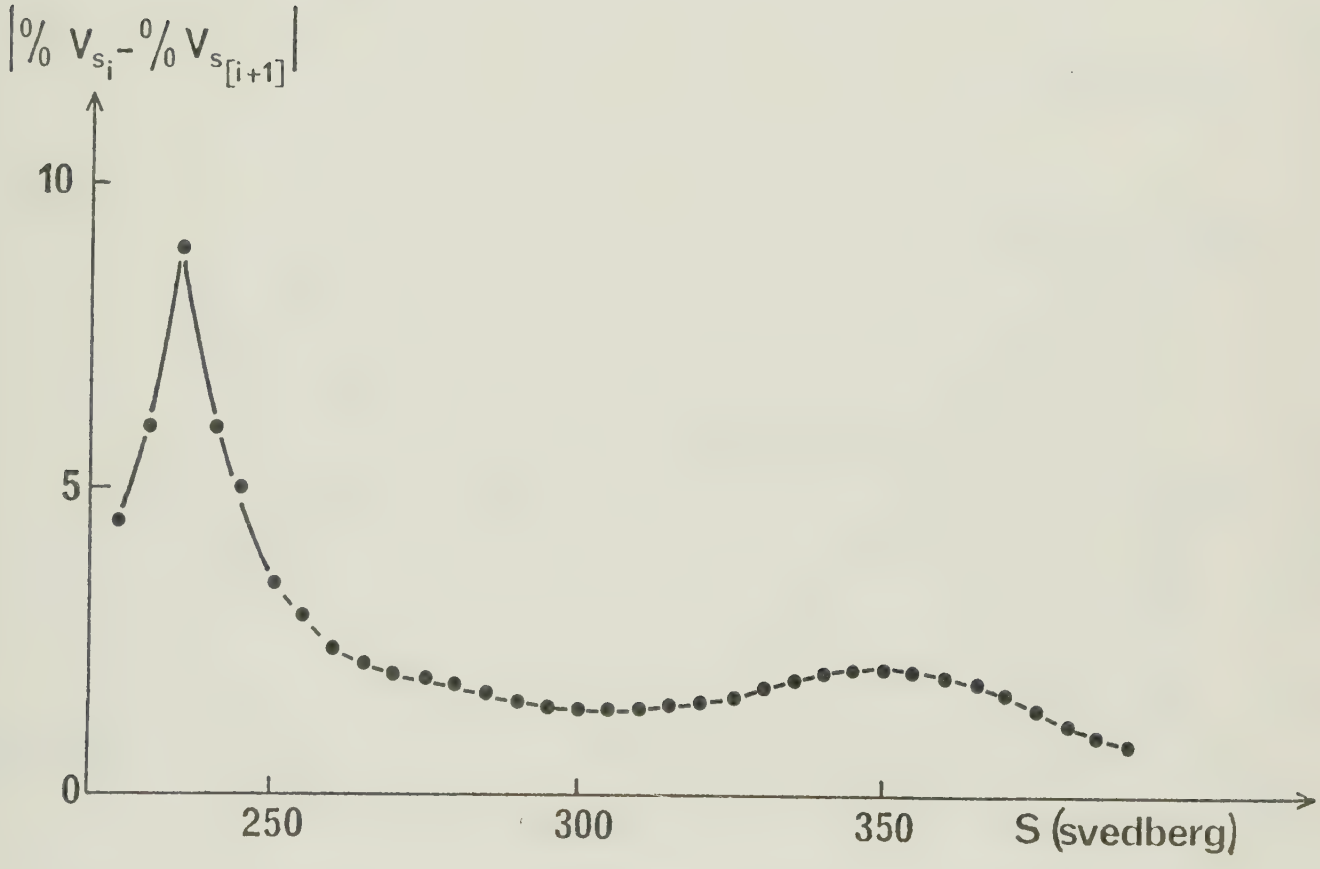


FIGURE 7

Distribution du coefficient de sédimentation apparent des espèces hautement condensées (espèces polymères et espèces associées) d'un sol d'acide polyvanadique 5.10^{-2} mol/l :

$|\%\ V_{S_i} - \%\ V_{S[i+1]}|$ représente la proportion relative des espèces condensées (exprimée pour 100 moles de vanadium total), ayant un coefficient de sédimentation compris entre S_i et $S_{[i+1]}$.

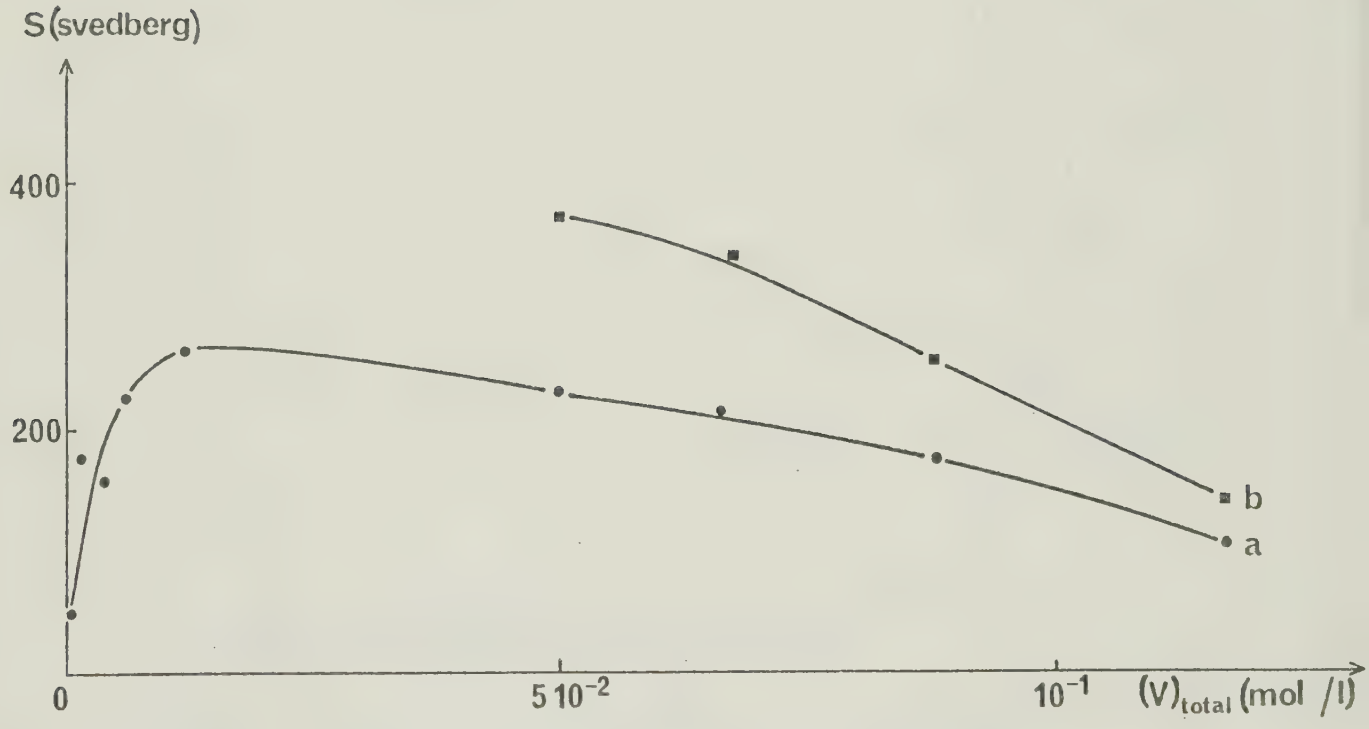


FIGURE 8

Variation du coefficient de sédimentation apparent en fonction de la concentration totale en vanadium :

(a) espèces polymères

(b) espèces associées.

La variation de S_{app} avec la concentration du sol est compatible avec l'existence d'équilibre d'association - dissociation (37) (38) entre espèces polymères et espèces associées. Dans le domaine des grandes dilutions ($C < 10^{-2}$) (fig. 8 - a), une augmentation de la concentration en vanadium provoque le déplacement de l'équilibre :

$$ {}^{m}V_{n'} \Longleftrightarrow (V_{n'})_{m} $$

vers la droite. Ainsi la masse moyenne apparente des espèces augmente, ce qui conduit à une augmentation de S_{app}. Quand la concentration et la condensation des espèces associées atteignent une valeur suffisante, les espèces polymères et les espèces associées sédimentent avec des vitesses suffisamment différentes. Aux fortes concentrations l'équilibre d'association - dissociation est fortement déplacé vers la droite ; la viscosité du milieu augmente considérablement et la sédimentation des espèces est alors gouvernée par l'effet hydrodynamique (augmentation de la viscosité du solvant, interaction solvant - soluté, soluté - soluté ...)(37)(39) (40) et les coefficients de sédimentation apparents diminuent.

La détermination, par diffusion de la lumière de la masse, taille et de la forme des espèces polymères, a montré que celles-ci sont des particules linéaires flexibles. Le coefficient de sédimentation extrapolé à dilution infinie S_o (fig. 8 - a), peut être relié à la masse molaire des espèces polymères selon la relation (23) relative à des molécules fibrilaires (22). Pour différentes concentrations d'acides polyvanadiques, la valeur moyenne du terme de

flottaison $(1-\bar{v}_\rho)$ est égale à 0,62. On prendra pour $\phi^{1/3}\ p^{-1}$ la valeur approchée $2{,}6.10^6$ (22). Ce terme a été à l'origine évalué pour des polymères moléculairement homogènes. La validité de cette relation a été testée pour plusieurs systèmes par Mandelkern (41). A 20°C la viscosité intrinsèque, des espèces polymères non associées, est égale à 145 ml/g (voir fig. 5). La concentration prise en compte pour le calcul de cette valeur est déterminée d'après la figure 3 -b ne tenant compte que des espèces polymères. La viscosité d'une solution d'espèces décavanadiques est négligeable et voisine de celle de l'eau dans la zone de concentration étudiée. Dans ces conditions la masse moyenne des espèces non associées est égale à $2{,}35.10^6$. Cette valeur est en accord avec celle trouvée par diffusion de la lumière.

Les espèces associées, prépondérantes aux fortes concentrations, sont très polydispersées et ont un coefficient de sédimentation moyen de 370 Svedberg pour une concentration totale en vanadium de 5.10^{-2} mol/l (fig. 8 - b) (*).

(*) Les mesures faites selon la méthode de Vinograd (34) permettent de confirmer cette valeur. Ce type de centrifugation permet de mesurer des coefficients de sédimentation pratiquement indépendants de la concentration du sol (migration des particules dans le solvant pur). On peut donc considérer que la valeur du coefficient de sédimentation des espèces associées, mesurée selon cette technique (370 svedberg) est égale à celle que l'on obtiendrait à dilution infinie.

La détermination de leur coefficient de diffusion est hasardeuse du fait de leur grande masse et de leur polydispersité (le flux de sédimentation n'est jamais négligeable dans les déterminations expérimentales du coefficient de diffusion). Dans ces conditions, il est difficile de déterminer la masse molaire des espèces associées.

3 - Caractéristiques des particules associées

Des observations de microscopie électronique sont réalisées sur un appareil Jeol Jem 100C en déposant directement le gel d'acides polyvanadiques ($C \sim 10^{-2}$ mol/l) sur la grille porte échantillon. Le gel est ensuite laissé sécher à l'air.

Les clichés obtenus (fig. 9) montrent que ces gels sont constitués de fibres assez fortement enchevêtrées. De telles fibres ont déjà été observées sur des gels d'oxyde de vanadium V_2O_5, obtenus par des techniques totalement différentes (31) (42). Les fibres ont une longueur de l'ordre du micron et une centaine d'Angstrom d'épaisseur.

Au cours du séchage sur la grille porte échantillon, le gel devient de plus en plus concentré ; tout le vanadium est donc sous forme d'espèces associées. Les clichés de microscopie électronique ne donnent donc qu'une image des espèces associées, telles qu'elles ont été formées juste avant le départ des dernières molécules du solvant. Les travaux antérieurs portant sur la forme des particules de V_2O_5 préparées par des techniques différentes de la nôtre (43) (44) (45) (46) , s'appuyant en grande partie sur l'étude par

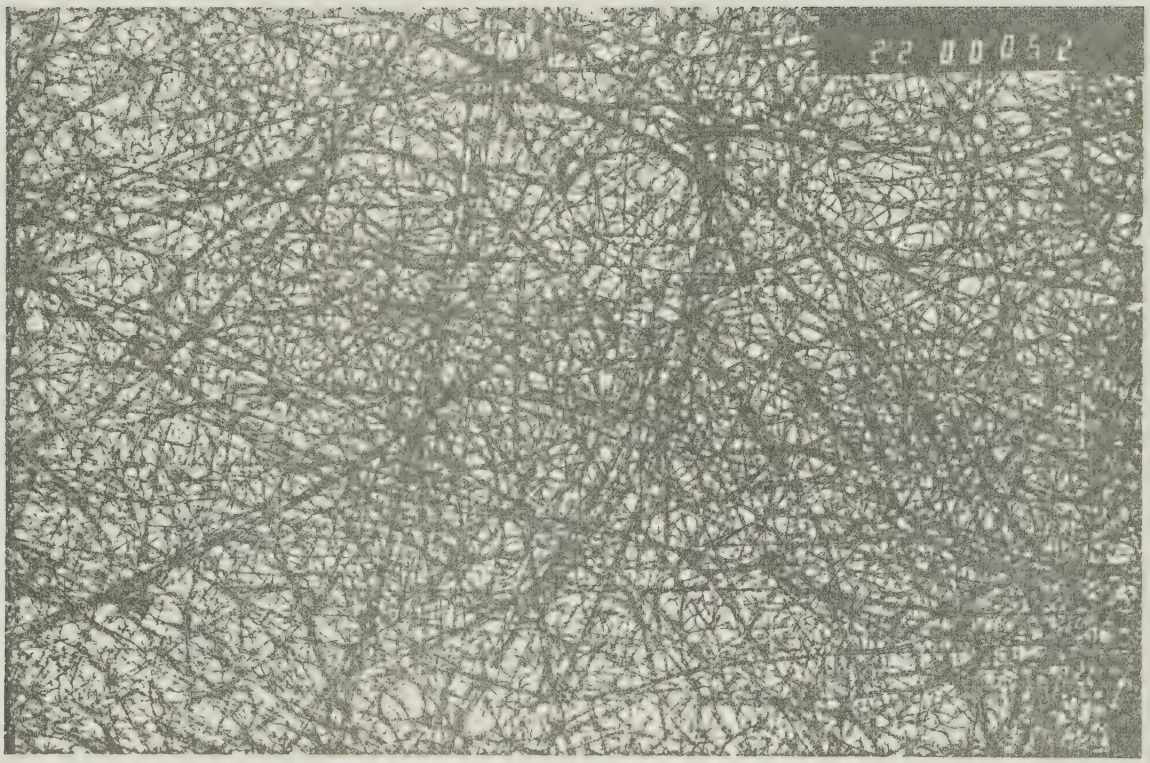


FIGURE 9

Microscopie électronique d'un gel d'acide polyvanadique.

microscopie électronique de l'état solide (31)(32), caractérisaient en fait une structure figée provenant de l'association extrême des espèces polymères.

Le gel des acides polyvanadiques étant relativement isolant, il est possible de le chauffer au sein même du microscope électronique. De cette façon, il est impossible de déterminer la température atteinte, mais on peut suivre qualitativement l'évolution de l'échantillon étudié. On constate ainsi une modification importante de la texture du gel qui, au cours du chauffage, donne brusquement naissance à une mosaïque de petits cristaux (fig. 10). La cristallisation de l'échantillon est vérifiée par des clichés de diffraction électronique effectués simultanément, et qui mettent en évidence la formation de V_2O_5 orthorhombique (47).

V - CONSEQUENCES DE LA PROPORTION VARIABLE D'ESPECES DE CONDENSATION DIFFERENTE DANS LES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES

Suivant la concentration du sol polyvanadique, la proportion des espèces décavanadiques, polymères ou associées varie. Les propriétés du sol vont donc dépendre de la réactivité des espèces ci-dessus et de leurs proportions. L'étude suivante va mettre en évidence les variations de la réactivité des différentes espèces, se traduisant globalement par une modification du comportement des sols polyvanadiques avec la concentration.

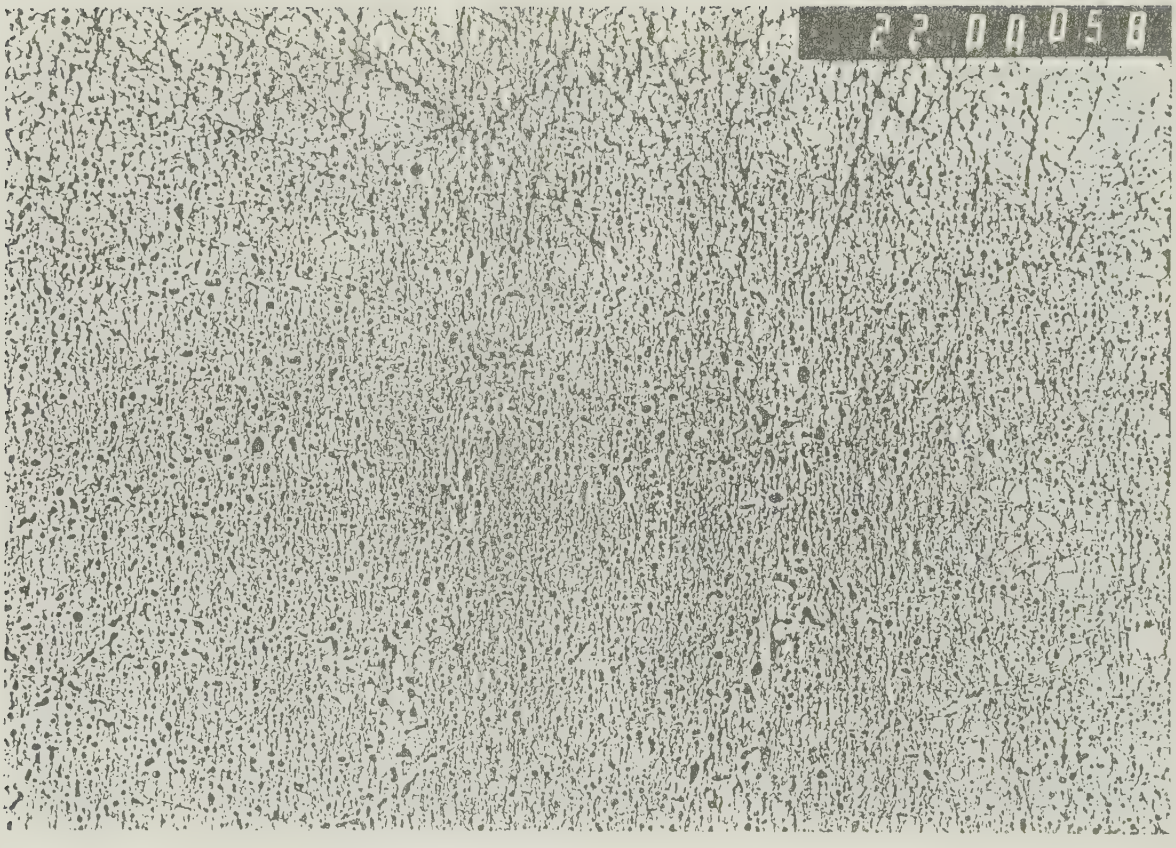


FIGURE 10

Microscopie électronique d'un gel d'acide polyvanadique chauffé au sein même du microscope.

1 - Spectre U.V. - visible des sols

L'étude spectroscopique dans l'U.V.-visible des sols d'acides polyvanadiques, en cuves de silice suprasil, est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman M IV, modifié afin d'avoir une lumière incidente monochromatique à travers toute sa gamme de fréquence.Pour des concentrations en vanadium supérieures à 10^{-3} mol/l, le spectre du sol comporte trois maximums à 381 à 268 et 192 nm dont l'intensité augmente avec la concentration totale de l'acide polyvanadique (fig. 11).

La figure 12 représente la variation du coefficient d'absorption molaire apparent ε des sols en fonction de leur concentration, toutes les solutions étant maintenues au même pH (2,6) par addition d'acide fort. On distingue nettement trois zones : $C < 10^{-3}$, $C > 6.10^{-3}$, $10^{-3} < C < 6.10^{-3}$ mol/l. Cette variation est due à la proportion variable des espèces de condensation différente en fonction de la concentration globale en vanadium (48). Dans la zone des faibles concentrations ($C < 10^{-3}$ mol/l),les espèces décavanadiques se condensent quand la concentration augmente pour former des espèces polymères. Si le coefficient d'absorption molaire des espèces polymères est supérieur à celui des espèces décavanadiques, ce qui est souvent le cas lors de la condensation, le coefficient d'absorption molaire apparent du sol augmente. Pour des concentrations en vanadium supérieures à 6.10^{-3} mol/l, les espèces associées commencent à apparaître de manière sensible,et pour la même raison que précédemment le coefficient d'absorption molaire apparent augmente à nouveau. Dans la partie intermédiaire $10^{-3} < C < 6.10^{-3}$ mol/l, les espèces polymères

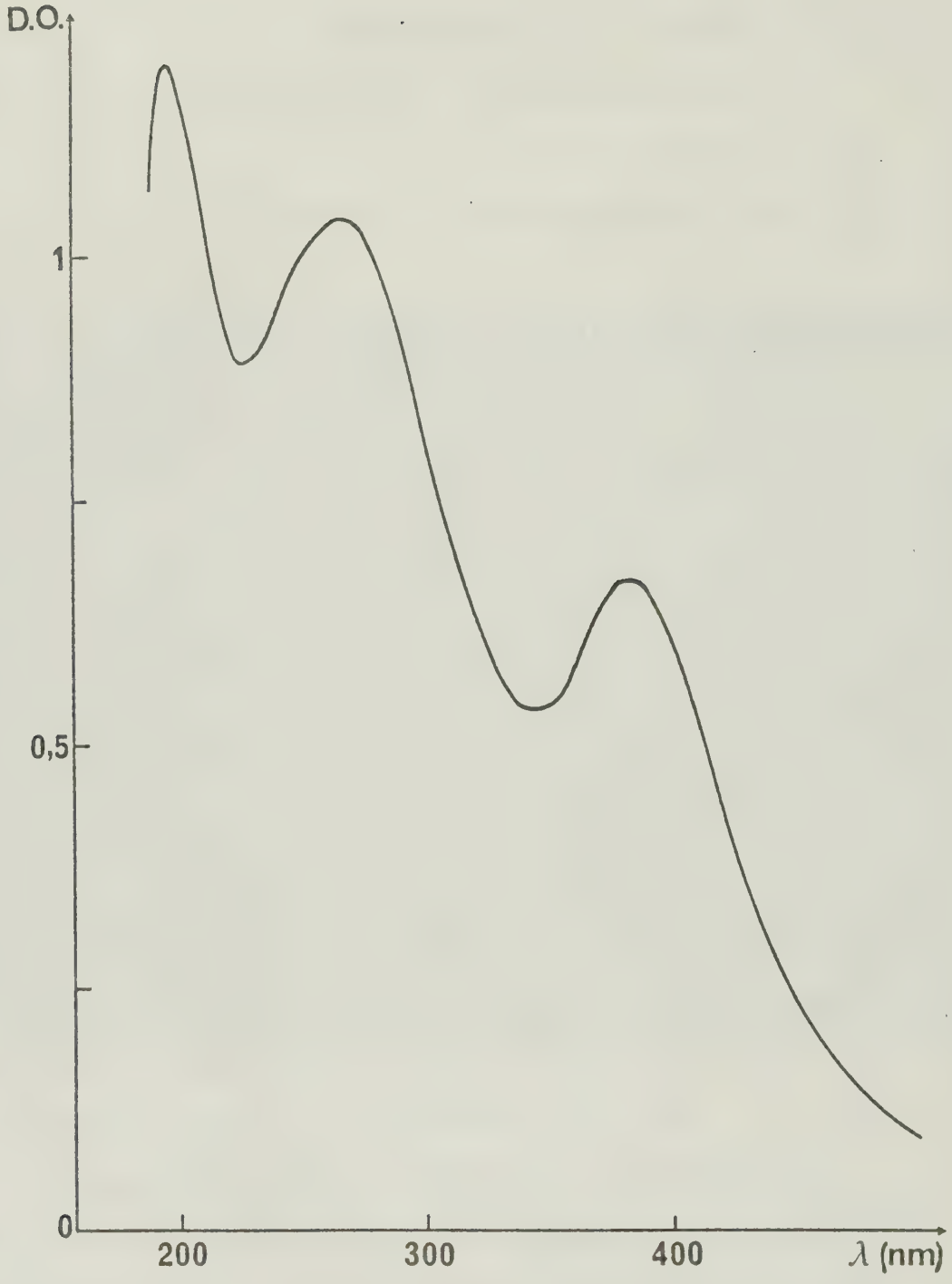


FIGURE 11

Spectre U.V. - visible d'un sol d'acide polyvanadique au terme de l'évolution.

(trajet optique 10^{-3} cm ; (V) = $9,87.10^{-2}$ mol/l).

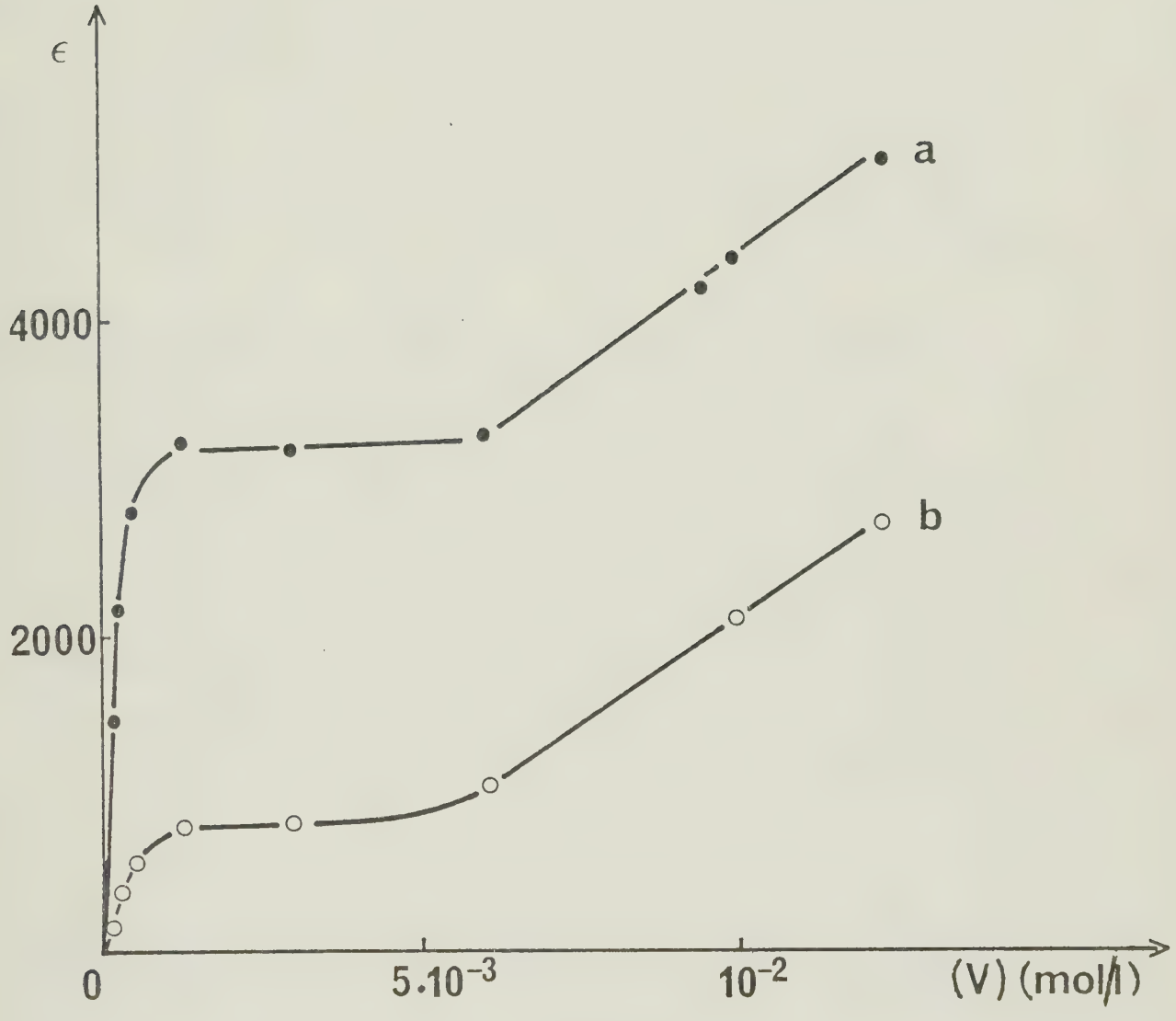


FIGURE 12

Variation du coefficient d'absorption molaire ε des sols d'acides polyvanadiques en fonction de la concentration des sols exprimée en moles de vanadium par litre :

(a) λ = 268 nm

(b) λ = 381 nm.

prépondérantes ont une concentration pratiquement constante : l'apparition de traces d'espèces associées étant compensée par la disparition d'espèces décavanadiques. Une telle variation discontinue du coefficient d'absorption molaire avec la concentration du sol, est en accord avec l'existence d'équilibres d'association - dissociation entre les espèces de condensation différente en présence dans les sols.

2 - Action de la base sur les sols d'acides polyvanadiques

Les vitesses des réactions auxquelles participent les polyanions vanadiques diffèrent d'une série à l'autre. Ainsi, l'addition de base transforme instantanément le métavanadate en pyrovanadate, alors que la même réaction avec le décavanadate est lente (49 à 53). Nous avons étudié l'effet produit sur l'acide polyvanadique par une addition de base de façon à mettre en évidence les différentes espèces résultant de sa décondensation (54).

A - Cas des sols concentrés

Le titrage protométrique rapide des sols d'acides polyvanadiques est effectué à l'aide d'un potentiographe Metrohm E 436. La totalité du réactif titrant est ajoutée en moins d'une minute.

Le titrage protométrique rapide des sols, de concentration supérieure à 3.10^{-2} mol/l, met en évidence deux points équivalents à pH 4,5 et 10,5 (fig. 13 - a). Le premier point équivalent correspond à la floculation du système, alors qu'au delà du point équivalent à

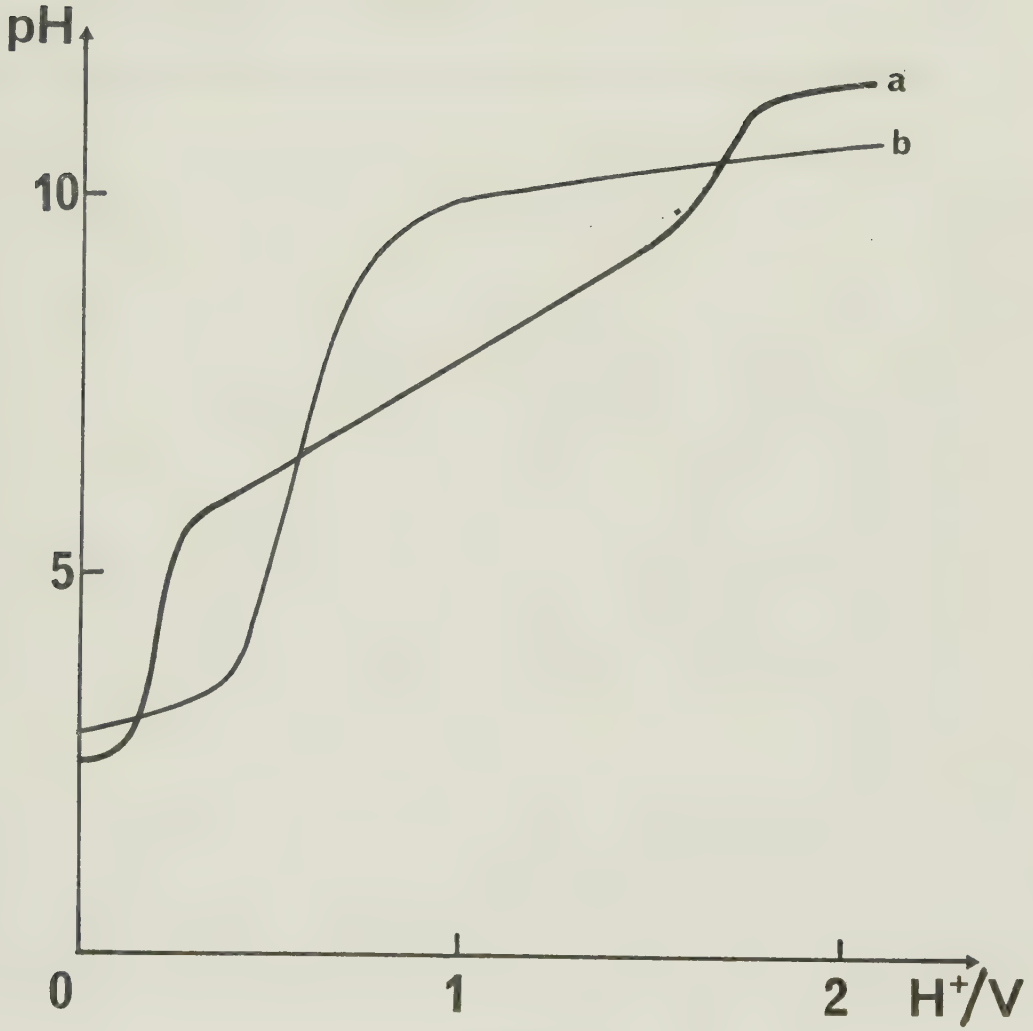


FIGURE 13

Courbes de titrage protométrique rapide de l'acide polyvanadique :

(a) acide polyvanadique évolué (t ⩾ 2 mois),
(V) = 0,1 mol/l.

(b) acide polyvanadique évolué (t ⩾ 2 mois),
(V) = $2,5.10^{-3}$ mol/l.

pH 10,5 le floculat est entièrement dissous (*). Un floculat identique est obtenu instantanément en ajoutant à l'acide polyvanadique ($C \sim 0,1$ mol/l) des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+, K^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}). La floculation est due à l'annulation des charges des polyions associés causée par l'environnement cationique externe. L'analyse du solide obtenu permet de lui attribuer la composition suivante : cation monovalent/V = 0,19; cation divalent/V = 0,09. On peut donc considérer que la charge des espèces polymères associées est voisine de 0,19 charge négative par vanadium. Le premier point équivalent (pH 4,5) correspond au titrage de 0,2 H^+/V pour un sol de concentration voisine ou supérieure à 0,1 mol/l. Il peut donc être attribué à la neutralisation des charges libres du polyion, causant par voie de conséquence la floculation des espèces associées. Une légère dégradation de l'édifice polymère peut être responsable de la différence.

Par ailleurs, une étude d'hydrolyse à pH constant est menée sur des sols d'acides polyvanadiques ($C \sim 0,1$ mol/l) dans le domaine $6 \leqslant pH \leqslant 8$, afin de déterminer la nature des espèces qui résultent de

(*) La zone de pH, comprise entre 6 et 8, est mal définie en raison de la gélification importante du milieu et ce d'autant plus que la solution est concentrée au moment du titrage. Avec une agitation violente et un titrage plus lent (durée du titrage : environ dix minutes) on peut alors mettre en évidence un point équivalent supplémentaire à pH 8.

la dégradation. Les solutions sont instantanément amenées au pH de consigne à l'aide d'un combititreur Metrohm 3D, qui maintient ensuite le pH du sol constant par addition de base. Quand le volume de base ajouté reste constant, pratiquement tout le floculat est dissous. On peut résumer les résultats obtenus dans le tableau 2 suivant :

TABLEAU 2

pH	H^+ titré par V en fin de réaction
6	0,72
6,5	0,87
7	0,905
7,5	0,97
8	1,00

En supposant qu'au cours de la dégradation de l'acide polyvanadique, celui-ci se transforme simultanément en métavanadate et en décavanadate (étant donné son inertie, le décavanadate ne peut se transformer en métavanadate dans le domaine de pH étudié pendant la durée de l'expérience (49) (50) (51)), on peut, pour chaque pH, déterminer une relation qui relie le nombre de protons titrés à la concentration des espèces formées (décavanadate ou métavanadate).

La transformation de l'acide polyvanadique en décavanadate nécessite 0,6 OH^-/V ; l'obtention de métavanadate nécessite 1 OH^-/V :

$$2\ V_2O_5 + 6\ OH^- \longrightarrow V_{10}O_{28}^{6-} + 3\ H_2O$$

$$2\ V_2O_5 + 4\ OH^- \longrightarrow V_4O_{12}^{4-} + 2\ H_2O$$

soit C : la concentration totale en vanadium ; C_1 et C_2 les concentrations respectives, en vanadium, du décavanadate et du métavanadate formés ; X : le nombre de protons titrés par vanadium total à la fin de la réaction. On a :

$$C = C_1 + C_2 \qquad (41)$$

$$XC = 0{,}6\ C_1 + C_2 \qquad (42)$$

$$\frac{C_1}{C} = \frac{1 - X}{0{,}4} \qquad (43)$$

Selon cette hypothèse de transformation de l'acide polyvanadique, il est donc possible de déduire, du nombre de protons titrés en fin de cinétique à pH constant, la proportion de décavanadate ainsi que le rapport métavanadate/décavanadate formés (tableau 3).

TABLEAU 3

pH	C_1/C	C_2/C_1
6	0,70	0,43
6,5	0,325	2,08
7	0,238	3,20
7,5	0,075	12,33
8	0	

Afin de vérifier qu'il s'agit bien de formation de décavanadate, on étudie la dégradation en milieu basique (excès de soude) de la solution obtenue en fin de cinétique à pH constant égal à 6,5. L'étude est réalisée par spectrophotométrie à $\lambda = 450$ nm. Le comportement de cette solution est identique a celui d'une solution de décavanadate étalon. La concentration du décavanadate dans la solution obtenue à pH 6,5 est telle que C_1/C est égal à 0,26. Cette valeur est du même ordre que le rapport trouvé plus haut. Il semble donc que le décavanadate et le métavanadate se forment de manière concurrente lors de l'hydrolyse de l'acide polyvanadique.

Les résultats obtenus montrent que le métavanadate doit avoir une vitesse de formation qui croît plus vite, avec l'augmentation du pH, que celle du décavanadate. On peut alors supposer, que la dégradation du polymère suit une loi cinétique du type :

$$\text{polymère} \begin{cases} \nearrow \text{métavanadate} & v_1 = k_1(\text{polymère})(OH^-) \\ \searrow \text{décavanadate} & v_2 = k_2(\text{polymère}) \end{cases}$$

la proportion métavanadate/décavanadate formés est alors égale à $\frac{k_1}{k_2}(OH^-)$. Donc Log $\frac{\text{métavanadate}}{\text{décavanadate}}$ doit être linéaire avec Log OH^-, ce qui est vérifié (fig. 14).

Au cours d'un titrage rapide de l'acide polyvanadique, l'addition de base permet l'augmentation rapide du pH du milieu, favorisant ainsi la transformation du polymère en métavanadate, préférentiellement à la transformation du polymère en décavanadate inerte. Le métavanadate est suffisamment labile pour pouvoir se transformer en pyrovanadate vers pH 10,5. Si tout l'acide polyvanadique se transformait en pyrovanadate, on devrait titrer 2 H^+/V à

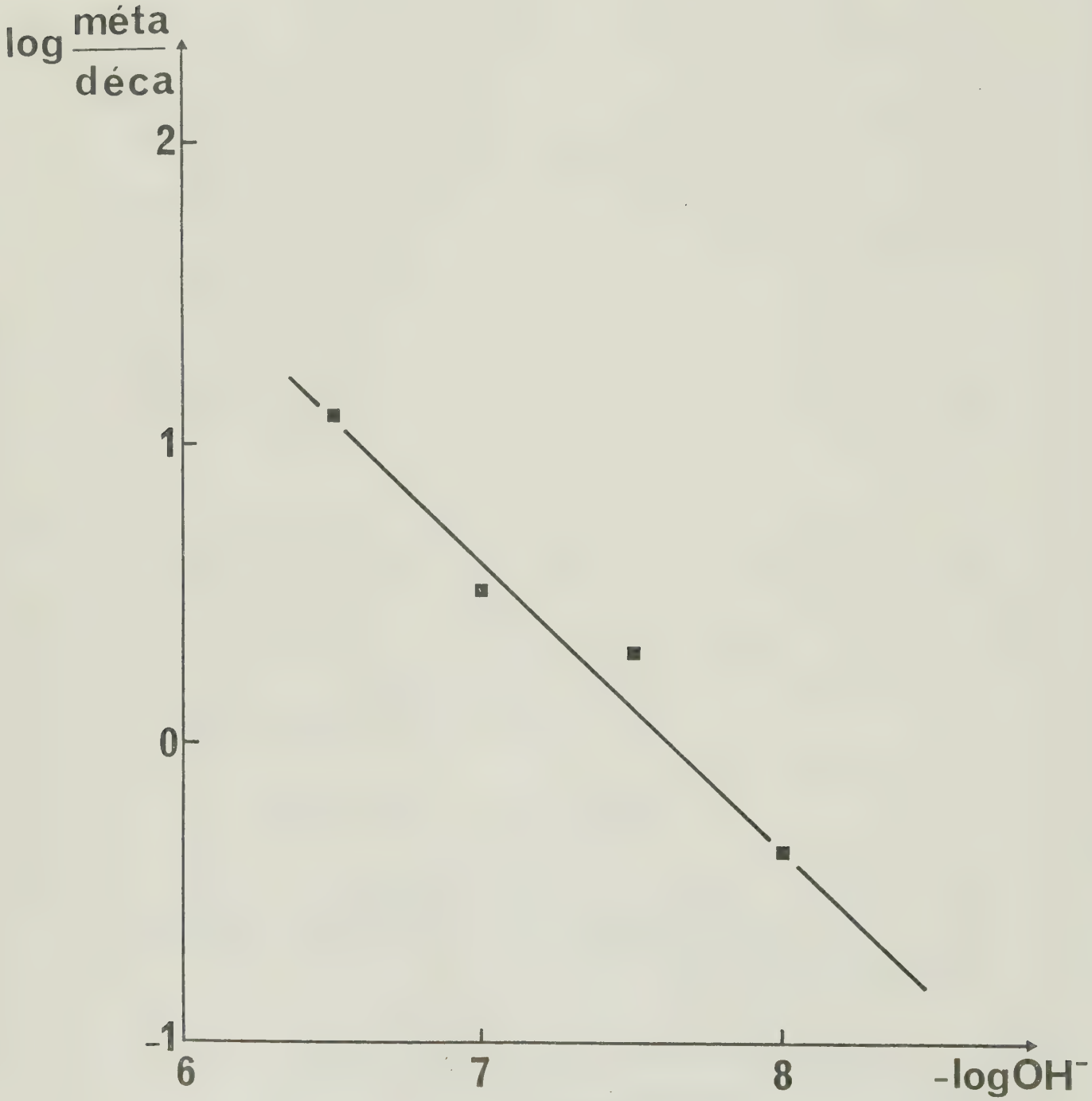


FIGURE 14

Variation du log $\frac{\text{métavanadate}}{\text{décavanadate}}$ (formés en fin d'hydrolyse à pH constant) en fonction de log OH^-.

pH 10,5. La différence pourrait être attribuée à la formation d'une légère fraction de décavanadate inerte, diminuant ainsi la quantité du pyrovanadate formée à pH 10,5. La grande réactivité de l'acide polyvanadique, vis à vis de l'addition rapide de base, peut donc être interprétée par un phénomène cinétique.

B - Cas des sols dilués

Le titrage rapide par une base, des solutions d'acides polyvanadiques de concentration inférieure à 3.10^{-2} mol/l, montre que la proportion de protons titrés rapidement vers pH 10,5 diminue avec la dilution des solutions et augmente à pH 4,5. Dans cette zone de concentration , des résultats comparables ont été obtenus, soit avec des solutions évoluées à la concentration même où le titrage est réalisé, soit avec des solutions évoluées à une concentration voisine de 0,1 mol/l en vanadium, diluées dans H_2O dégazée à l'azote, puis à nouveau parvenues à l'équilibre avant le titrage (ces solutions sont conservées dans un dessicateur à l'abri de CO_2). Notons que dans ce deuxième cas, l'équilibre est atteint d'autant plus vite que la dilution est importante (tableau 4).

Lorsque la concentration de la solution est inférieure à 3.10^{-3} mol/l, on ne distingue d'ailleurs plus qu'un seul point équivalent lors du titrage protométrique rapide de la solution (fig. 13 - b, fig. 15 et tableau 4).

Aux fortes dilutions, la proportion des espèces décavanadiques est d'autant plus grande que la solution est diluée (voir fig. 3), donc celles-ci étant inertes ne se titrent pas à pH 10,5,

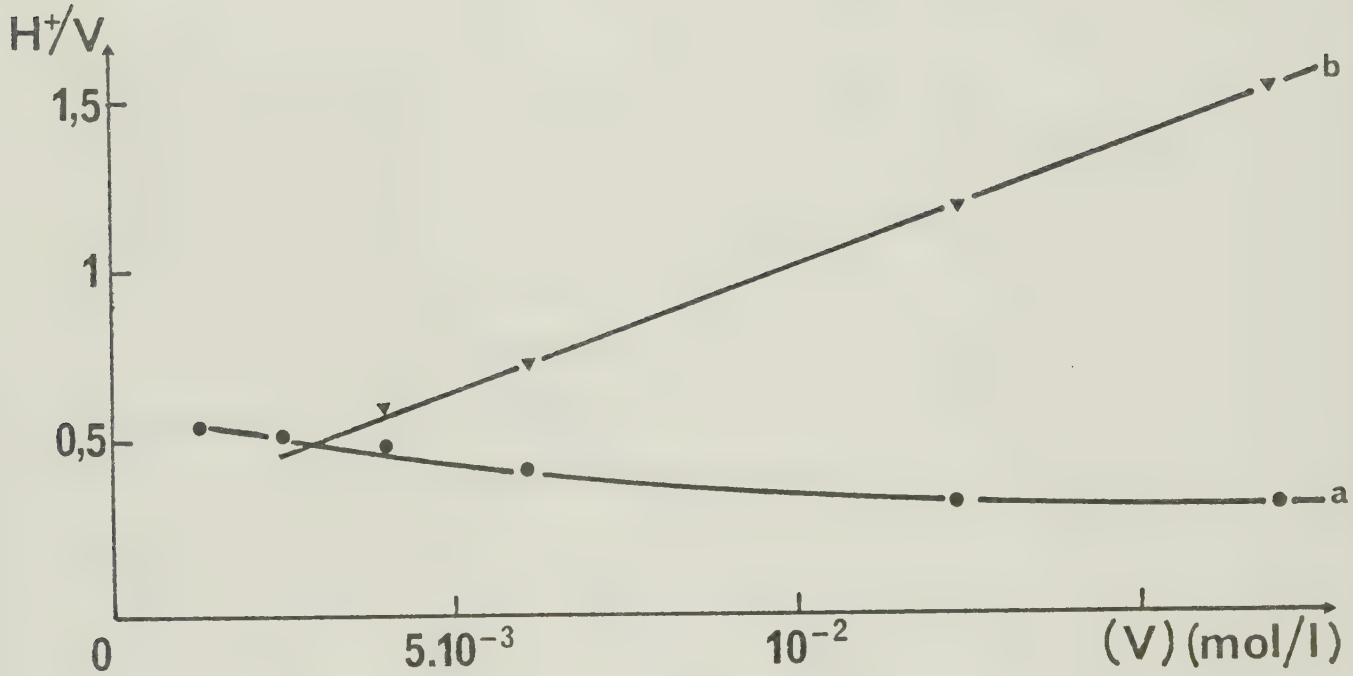


FIGURE 15

Variation du nombre de protons titrés en fonction de la concentration des sols d'acides polyvanadiques :

(a) pH 4,5

(b) pH 10,5.

conduisant ainsi à la diminution du nombre de protons titrés à pH 10,5. Par ailleurs, à pH 4,5, on titre rapidement 0,4 H^+/V selon la réaction :

$$H_6V_{10}O_{28} + 4\ OH^- \longrightarrow H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4\ H_2O$$

ce qui produit l'augmentation du nombre de protons titrés à pH 4,5. Aux dilutions intermédiaires, les espèces polymères doivent se transformer moins rapidement en métavanadate, d'où une proportion plus grande de décavanadate formé, et par suite une diminution du nombre de protons titrés à pH 10,5.

TABLEAU 4

(V) mol/l	H^+/V à pH 4,5				H^+/V à pH 10,5			
	t = 0	t=2h	t=24h	t=20j	t = 0	t=2h	t=24h	t=20j
$1,71.10^{-2}$	0,21	0,22	0,25	0,30	1,76	1,72	1,62	1,51
$1,23.10^{-2}$	0,21	0,23	0,27	0,33	1,75	1,65	1,43	1,21
$6,10.10^{-3}$	0,21	0,28	0,38	0,42	1,74	1,52	1,03	0,73
$2,48.10^{-3}$	0,30	0,40	0,48	0,53	1,75	1,34	-	-
$1,24.10^{-3}$	0,32	0,42	0,50	0,54	1,75	1,13	-	-

(t représente le temps après la dilution. Les cases vides indiquent la disparition du point équivalent : il ne reste alors qu'un point équivalent unique vers pH 6,5).

VI - CONCLUSION

Les sols d'acides polyvanadiques sont constitués de trois types d'espèces en équilibre : espèces décavanadiques ($M \sim 10^3$), espèces polymères ($M \sim 2.10^6$) et espèces associées ($M > 10^8$). Les proportions respectives de ces entités dépendent de la concentration totale en vanadium et déterminent les propriétés du sol. Aux fortes concentrations les espèces associées sont pratiquement les seules présentes dans le milieu. Les espèces polymères sont linéaires, mais contrairement à ce qui était admis jusqu'alors, elles sont flexibles.

Les bases transforment les acides polyvanadiques en polyanions décavanadiques et métavanadiques selon un processus concurrent lié à la proportion des espèces associées dans le sol.

*
* *

CHAPITRE III

PROCESSUS DE FORMATION DES ACIDES POLIVANADIQUES.

I - MODIFICATION DU COMPORTEMENT DES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES AU COURS DE L'EVOLUTION A TEMPERATURE AMBIANTE

1 - Pourcentage de hauts polymères centrifugeables

Les sols d'acides vanadiques de concentration voisine de 0,1 mol/l sont, au terme de leur évolution, constitués en majeure partie par des espèces hautement condensées (espèces associées), centrifugeables à faible vitesse (48). La vitesse de formation de ces hauts polymères est déterminée en mesurant, au cours de l'évolution des sols, la proportion de vanadium éliminée par centrifugation préparative à 15000 tours/minute durant une heure, sur des prélèvements de 2 ml de la solution surnageante (fig. 16).

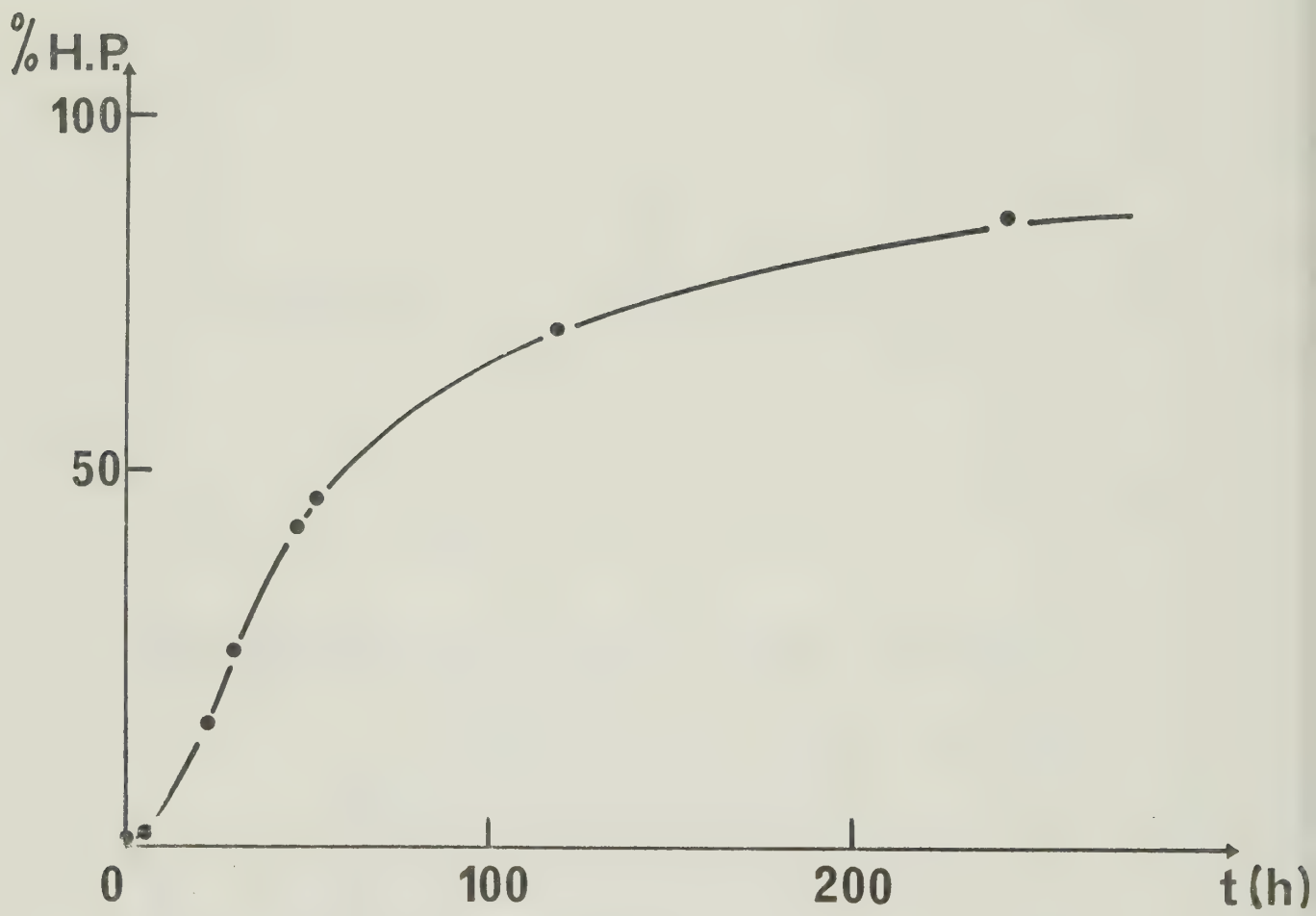


FIGURE 16

Pourcentage de hauts polymères dans un sol d'acide polyvanadique ($(V) = 8,8.10^{-2}$ mol/l) en fonction du temps d'évolution à 20°C.

2 - Spectres U.V. - visible

L'augmentation de la proportion d'espèces associées au cours de l'évolution des acides vanadiques se traduit par une modification de leur comportement : le spectre d'absorption (U.V. - visible) est nettement modifié (fig.17). Dès la préparation, et pour une concentration donnée, le spectre des solutions est identique à celui du décavanadate. Au cours de l'évolution le spectre devient rapidement analogue à celui d'un sol âgé (comportant trois maximums à 381 nm, 268 nm et 192 nm). Par la suite seule l'absorbance augmente avec le temps d'évolution.

3 - Titrages protométriques rapides

Les courbes de titrage protométrique rapide de l'acide vanadique jeune mettent en évidence trois points équivalents (à pH 3,8 ; 5,8 et 9,2) correspondant respectivement à 0,4 , 0,5 et 0,6 H^+ titrés par vanadium (fig. 18 - a). Ces résultats , en accord avec ceux de F. Rossotti et H. Rossotti (55) et B. Odd et coll. (56), correspondent à la neutralisation du décavanadate $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ puis $HV_{10}O_{28}^{5-}$ et $V_{10}O_{28}^{6-}$. Au cours du vieillissement des sols, le nombre de protons titrés à pH 4,5 diminue et celui titré à pH 10,5 augmente (tableau 5 et fig. 18 - b). Vers la fin de l'évolution, la solution devient très visqueuse. Au cours du titrage, la zone de pH comprise entre 6 et 8 devient mal définie en raison de la floculation du système.

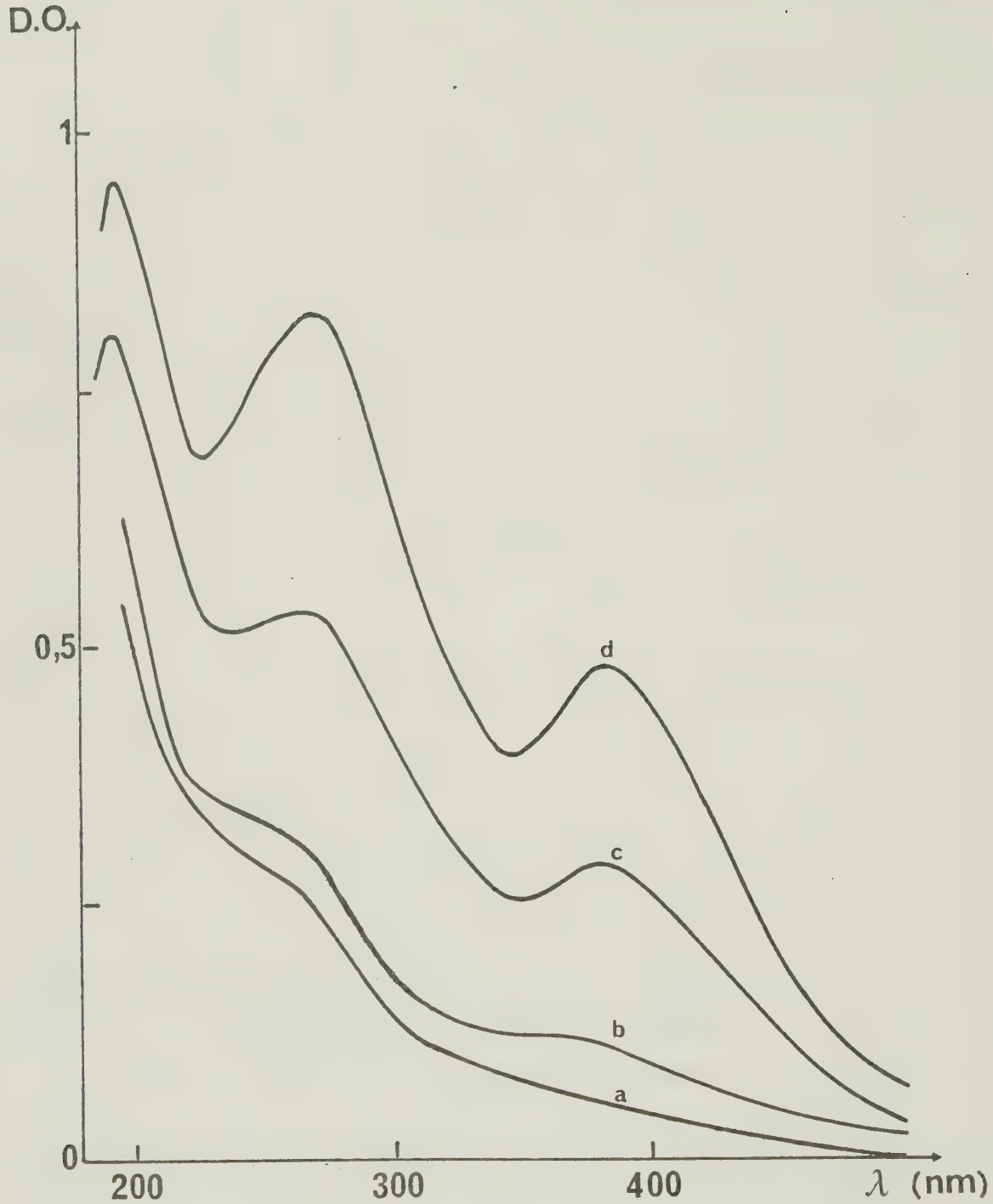


FIGURE 17

Spectres U.V. - visible d'un sol d'acide polyvanadique à différents temps d'évolution à température ambiante.

(trajet optique 10^{-3} cm ; (V) = $8{,}5.10^{-2}$ mol/l).

(a) t = 0

(b) t = 6 h

(c) t = 24 h

(d) t $\geqslant$ 30 jours.

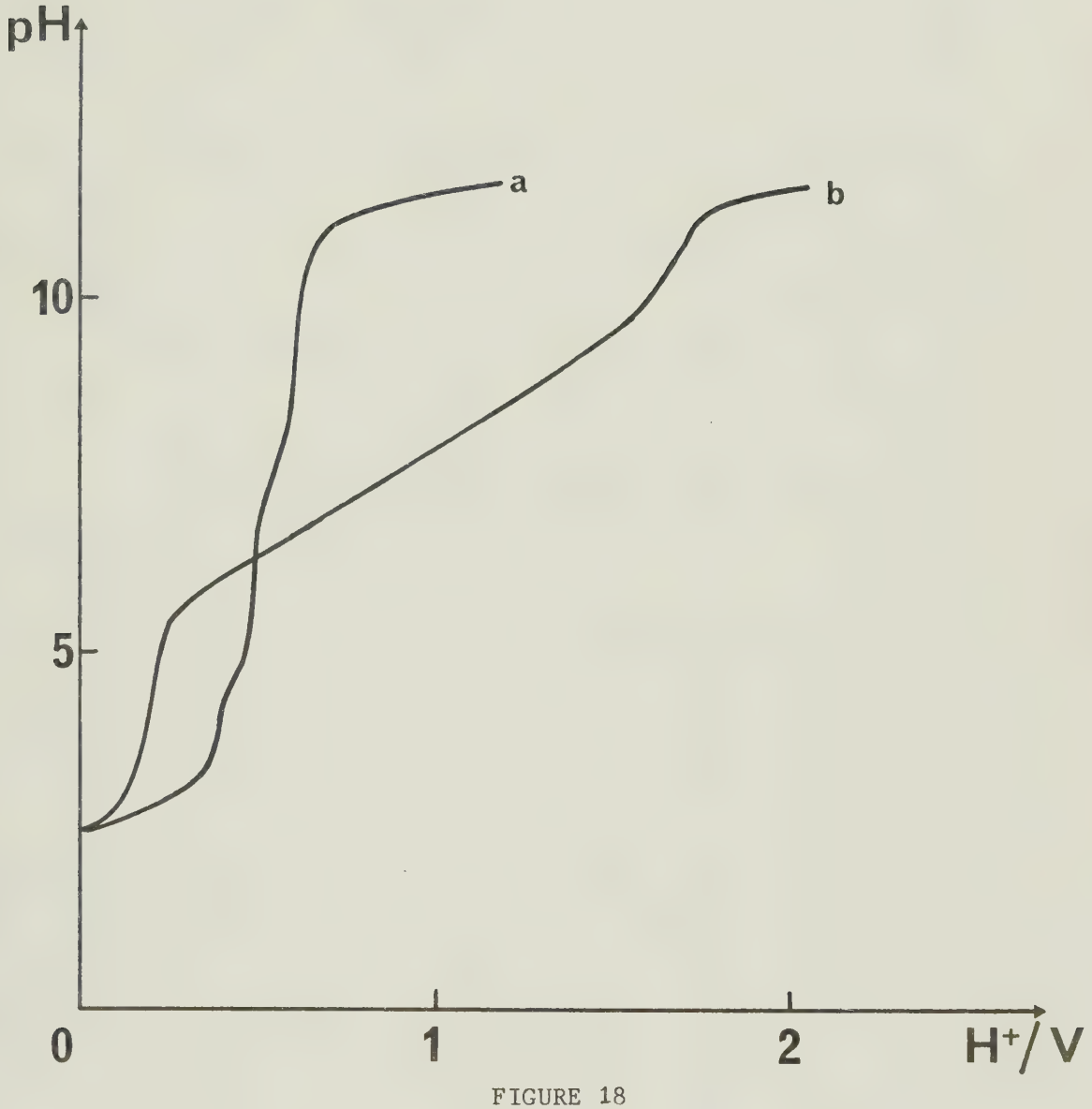


FIGURE 18

Courbes de titrage protométrique rapide de l'acide polyvanadique :

(a) acide vanadique récent (t = 0) ; (V) = 0,1 mol/l.

(b) acide polyvanadique évolué (t ⩾ 2 mois) ; (V) = 0,1 mol/l.

TABLEAU 5

âge de l'acide polyvanadique évolué à 20°C	H^+/V titré rapidement (V) = 5.10^{-2} mol/l		H^+/V titré rapidement (V) = 0,1 mol/l	
	pH 4,5	pH 10,5	pH 4,5	pH 10,5
0 heure	0,39	0,60	0,39	0,60
17 heures	0,39	0,60	0,36	0,66
24 heures	0,39	0,60	0,33	0,71
2 jours	0,38	0,61	0,30	0,97
3 jours	0,37	0,62	0,27	1,28
4 jours	0,36	0,66	0,24	1,49
7 jours	0,34	0,79	0,22	1,52
11 jours	0,30	1,10	0,21	1,55
27 jours	0,24	1,50	0,20	1,67
40 jours	0,21	1,66	0,20	1,68
60 jours	0,21	1,66	0,20	1,68

La diminution du nombre de protons titrés à pH 4,5 au cours de l'évolution des solutions d'acides polyvanadiques, est donc bien en rapport avec la polymérisation. Il s'agit de la diminution de la

charge libre du polyanion qui, au lieu d'adopter celle du décavanadate, diminue pour tendre vers 0,2 charge négative par vanadium. La neutralisation des charges libres du polyion conduit alors à des associations intermoléculaires puis à la gélification du système.

Par ailleurs, quel que soit l'âge de l'acide vanadique, la solution débarassée des espèces associées centrifugeables se comporte, vis à vis du titrage protométrique rapide, comme un acide vanadique jeune quel que soit le nombre de centrifugations successives d'une même solution au cours de l'évolution (fig. 19).

4 - Variation des masses molaires moyennes au cours de l'évolution

La condensation de l'acide vanadique jeune est déterminée par ultracentrifugation analytique selon la méthode d'Archibald (18) (pour $C \geqslant 5.10^{-2}$ mol/l) et en équilibre de sédimentation (16) (pour $C \leqslant 2.10^{-2}$ mol/l) dans différents milieux électrolytiques. La condensation déduite par extrapolation à dilution infinie est égale à $n = 10$ (fig. 20). Les sols d'acides polyvanadiques sont donc formés par condensation d'espèces décacondensées.

Au cours de l'évolution des acides vanadiques, la masse molaire apparente des espèces contenues dans les sols varie. Les espèces les moins condensées sont étudiées selon la méthode d'Archibald (18) après élimination des espèces associées par centrifugation préparative (à 15000 tours/minute durant une heure). Pendant le vieillissement des acides polyvanadiques, les espèces les moins

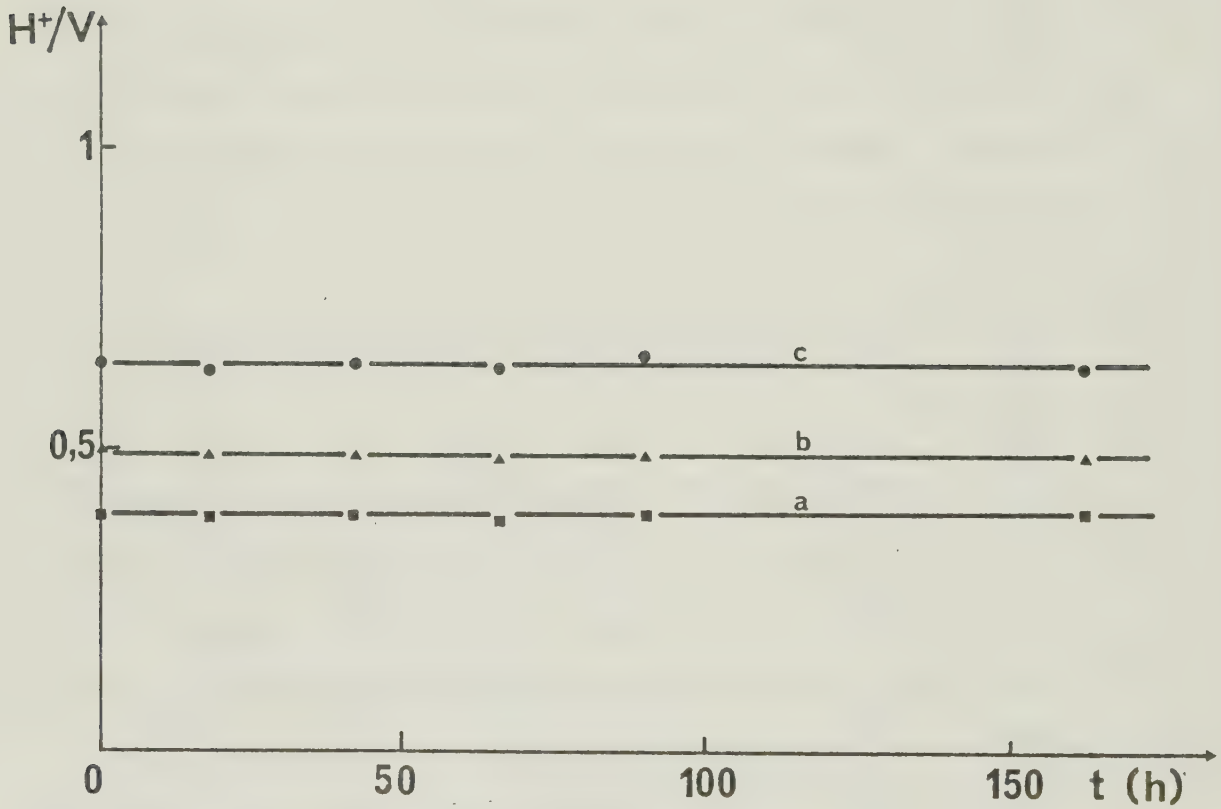


FIGURE 19

Titrages protométriques rapides des solutions surnageantes après centrifugation répétée d'une même solution d'acide polyvanadique à différents temps d'évolution :

(a) H^+/V au premier point équivalent (pH 3,8).
(b) H^+/V au deuxième point équivalent (pH 5,8).
(c) H^+/V au troisième point équivalent (pH 9,2).

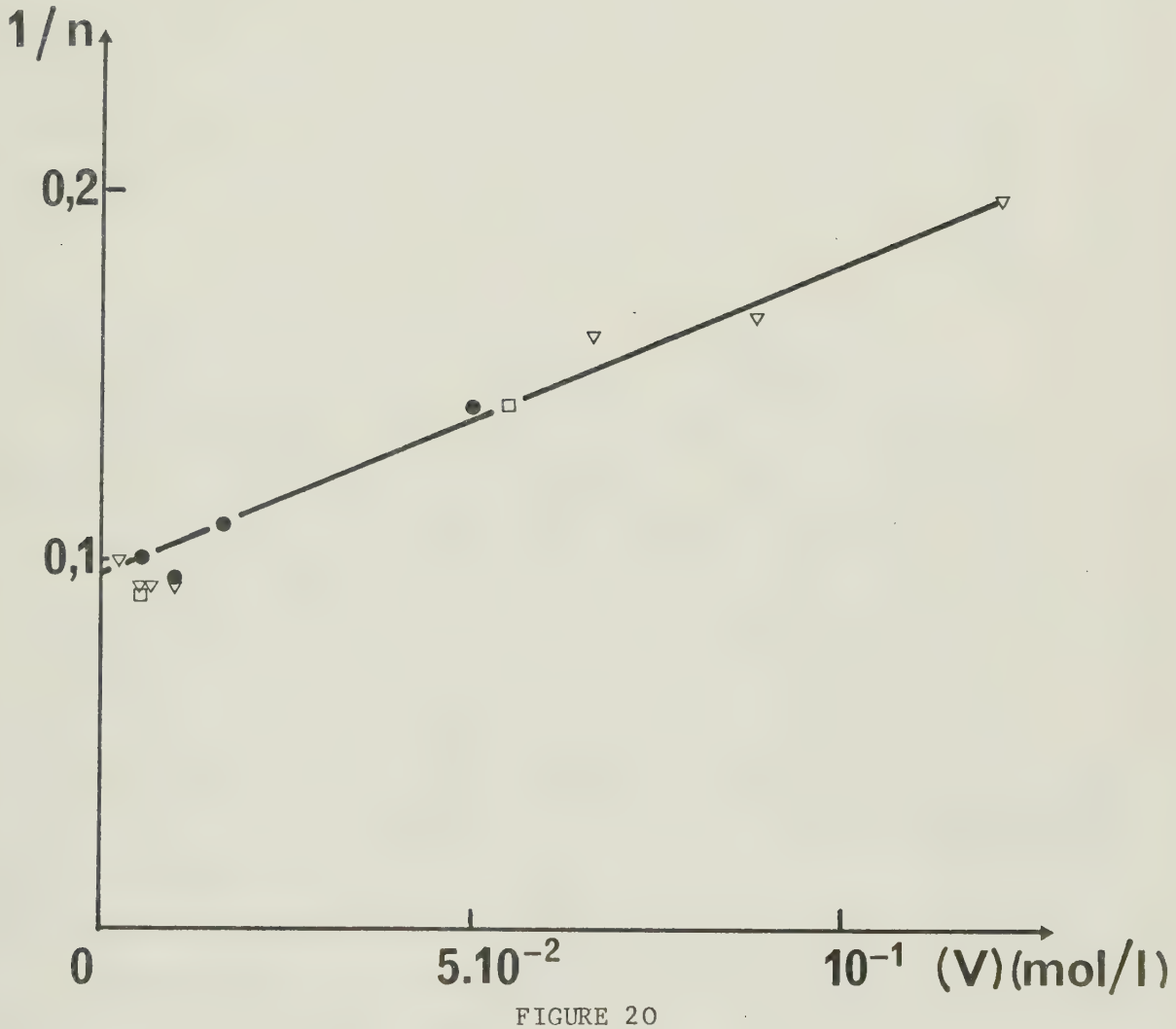


FIGURE 20

Variation de l'inverse du degré de condensation apparent de l'acide vanadique récent en fonction de la concentration du sol :

- ▽ $LiNO_3$ 0,1 mol/l
- ● NaCl 0,1 mol/l
- □ HCl $2,5.10^{-2}$ mol/l

} milieu d'étude

condensées conservent la même masse molaire, celle d'un acide fraîchement préparé. Cependant leur concentration décroît dans le sol. La condensation de ces espèces, déterminée par extrapolation à dilution infinie est égale à n = 10 (fig. 21 - b), comme dans le cas d'un acide vanadique jeune. Au cours de l'évolution, la variation de la masse apparente des espèces les moins condensées (espèces décavanadiques), est due uniquement à la dépendance de leur coefficient de sédimentation avec la concentration du soluté (fig. 21 - a).

Les équilibres d'association - dissociation (37) (38) mis en évidence au cours de l'étude des espèces associées, vont à tout moment de l'évolution intervenir dans les expériences de centrifugation analytique concernant les espèces de haute masse molaire. En effet, au cours de la centrifugation, le soluté est concentré au fond de la cellule, et au ménisque la solution est très appauvrie voire constituée uniquement par le solvant. A la frontière de sédimentation, un gradient de sédimentation est établi.Sous l'effet de ce gradient de concentration, des équilibres d'association-dissociation peuvent avoir lieu s'ils sont suffisamment rapides pour se produire durant l'expérience de centrifugation. Si la vitesse d'association est différente de la vitesse de dissociation, on obtient un nombre discret de frontières de sédimentation (repérées sur les clichés par un nombre discret de pics). La variation des coefficients de sédimentation apparents est représentée sur la figure 22 en fonction de l'âge de l'acide vanadique et sur la figure 23 en fonction de la concentration des espèces de haute masse molaire au moment de la

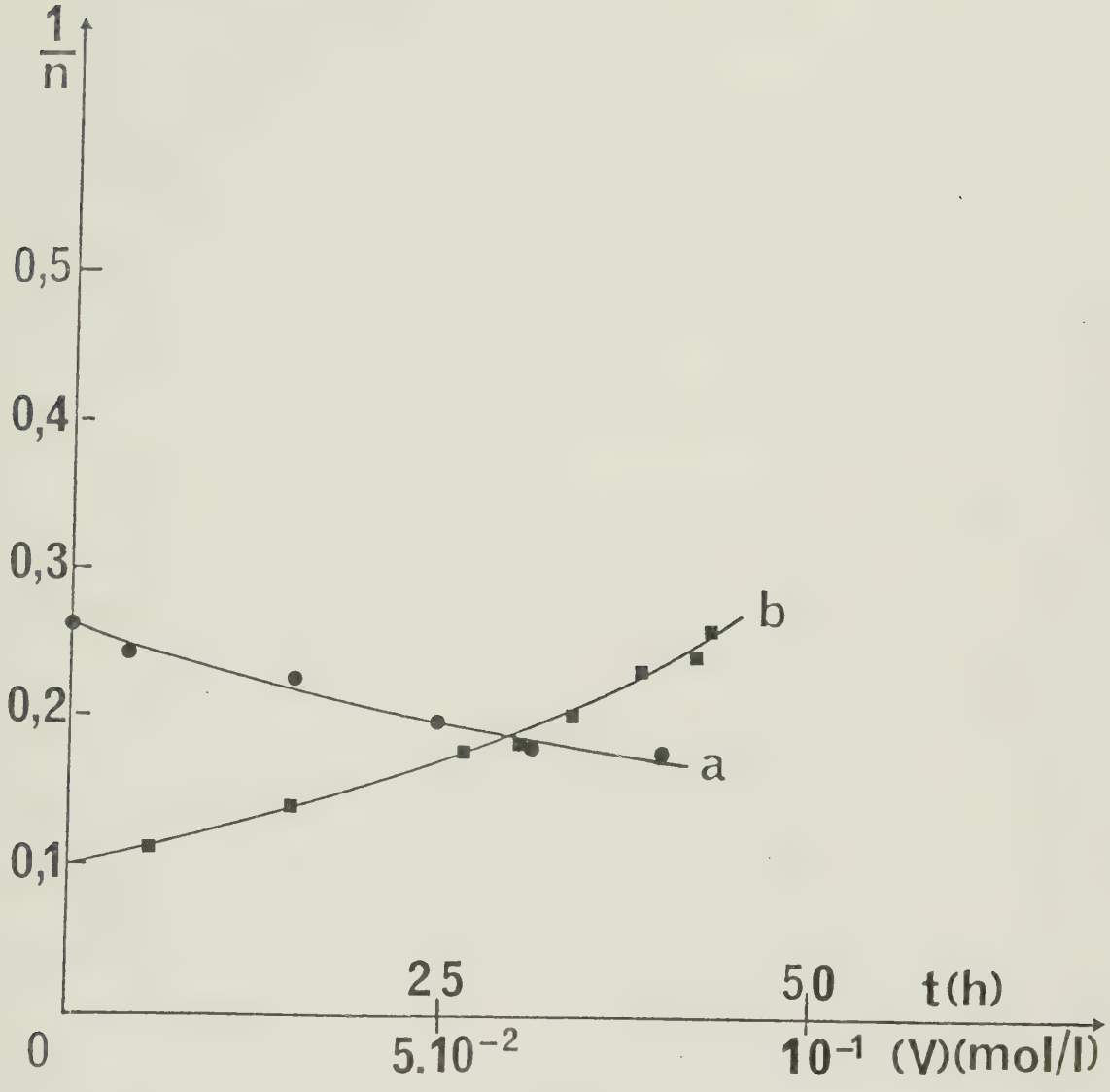


FIGURE 21

Variation de l'inverse du degré de condensation apparent des espèces de faibles masses moléculaires dans les sols d'acides polyvanadiques (concentration totale du sol $8,8.10^{-2}$ mol/l) :

(a) en fonction du temps d'évolution du sol.

(b) en fonction de la concentration des espèces les moins condensées au cours de l'évolution du sol. La concentration de ces espèces portée en abscisse est déterminée à partir de la figure 16.

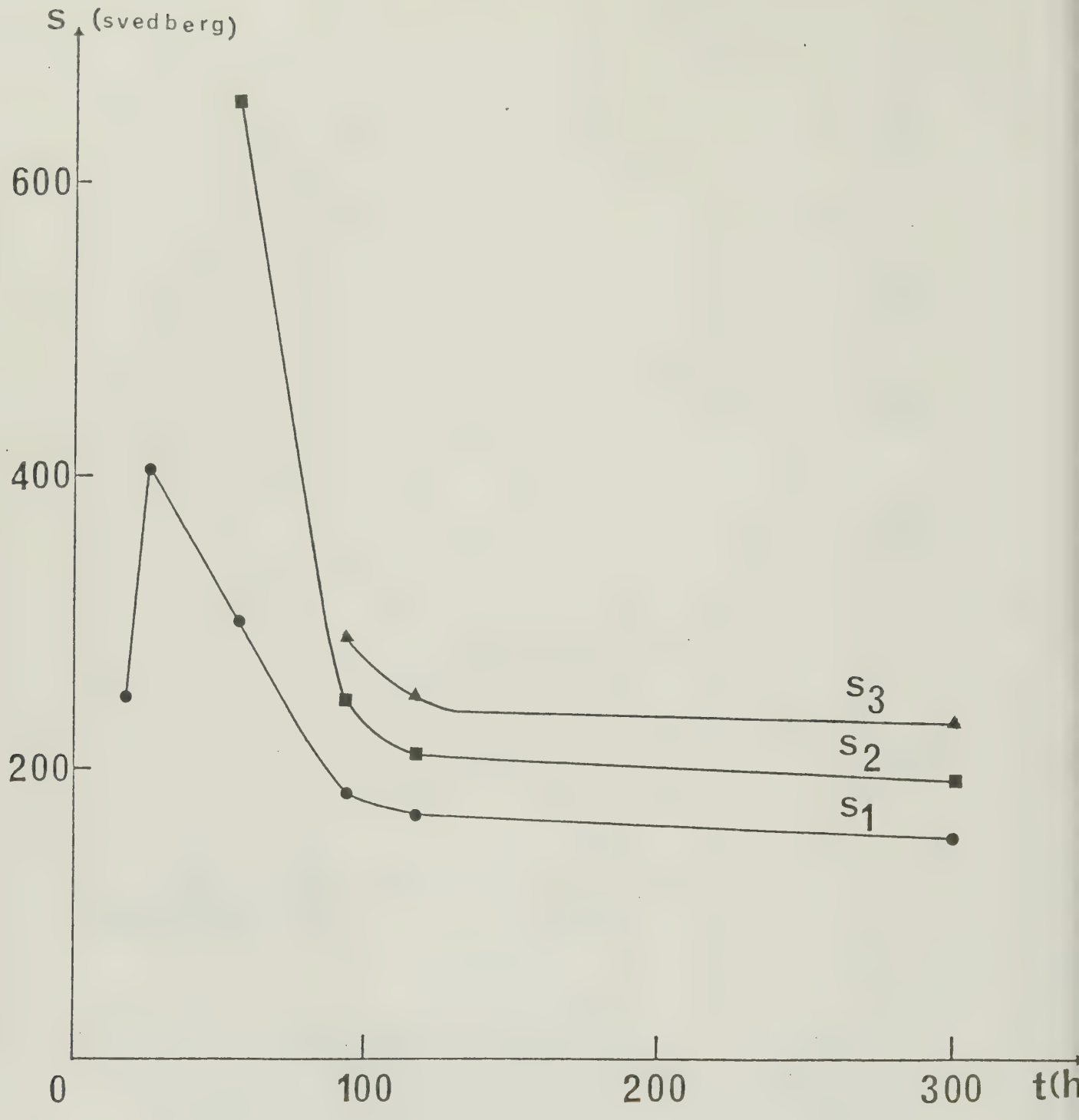


FIGURE 22

Variation des coefficients de sédimentation apparents des hauts polymères en fonction du temps d'évolution à 20°C d'un sol d'acide polyvanadique (V) = $8,8.10^{-2}$ mol/l.

S_1 , S_2 et S_3 représentent respectivement les coefficients de sédimentation correspondant aux différents pics observés.

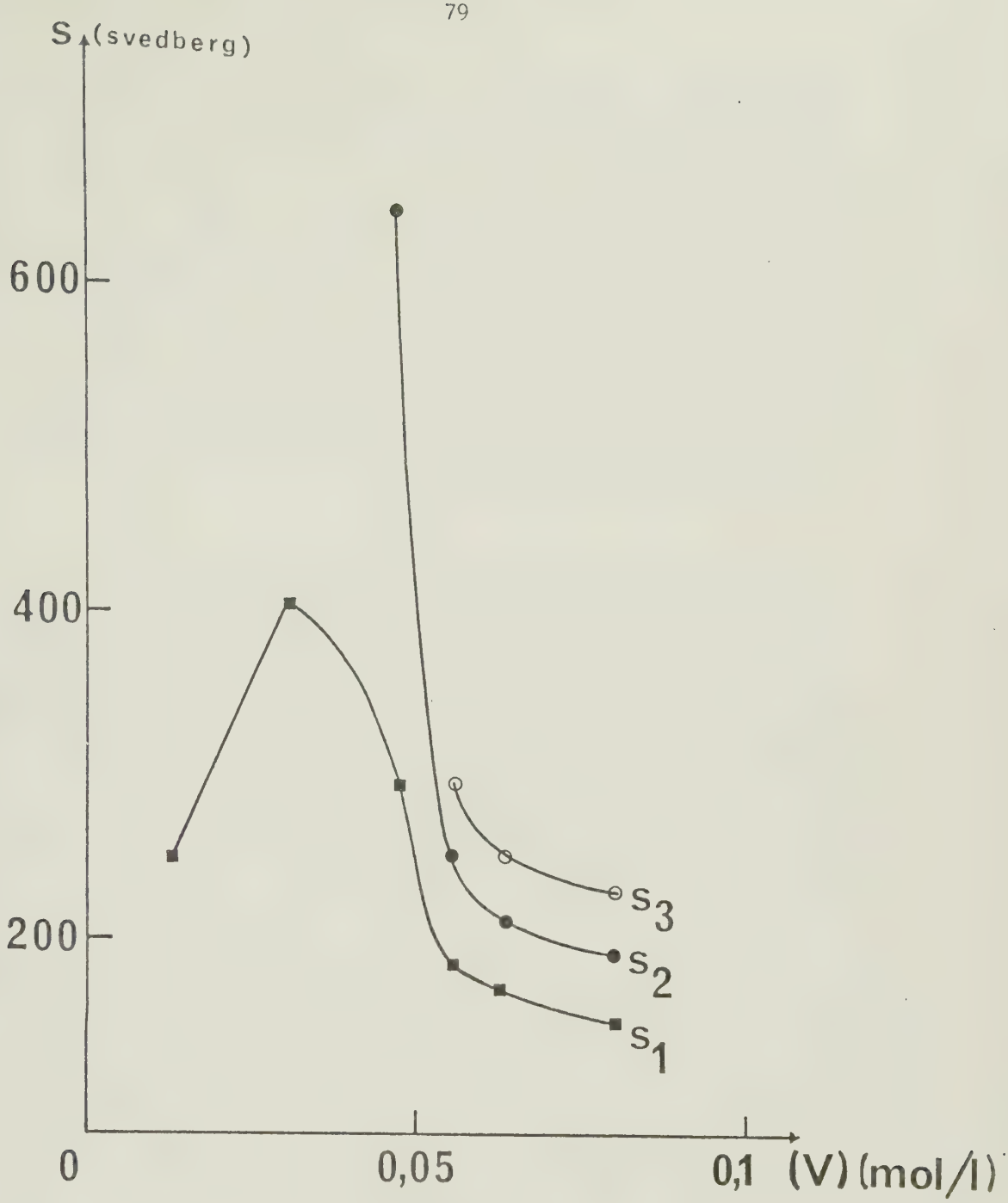


FIGURE 23

Variation des coefficients de sédimentation apparents des hauts polymères en fonction de leur concentration au cours de l'évolution des sols d'acides polyvanadiques.
Le sol étudié a une concentration en vanadium égale à $8,8.10^{-2}$ mol/l. La concentration des hauts polymères portée en abscisse est déterminée à partir de la figure 16.
S_1 , S_2 et S_3 représentent les coefficients de sédimentation correspondant aux différents pics observés.

centrifugation. Les frontières de sédimentation multiples obtenues au cours de la centrifugation, et dont le nombre varie avec l'âge de l'acide (donc avec la concentration en espèces de haute masse molaire), sont compatibles avec l'existence d'équilibres rapides d'association - dissociation. En ce qui concerne le pic principal (symbolisé S_1), le coefficient de sédimentation correspondant varie avec la concentration des espèces de haute masse molaire selon une loi dépendant de plusieurs facteurs :

(i) Aux faibles concentrations, l'augmentation du coefficient de sédimentation avec la concentration du soluté résulte du déplacement de l'équilibre vers les espèces hautement associées (gros agrégats) quand la concentration du soluté augmente. Ainsi, la masse molaire moyenne des espèces augmente, cela se traduit par une augmentation de la vitesse de sédimentation.

(ii) Pour les fortes concentrations, l'équilibre est fortement déplacé vers les espèces hautement associées (qui sédimentent le plus vite) et par la suite, la sédimentation est essentiellement gouvernée par l'effet hydrodynamique (37) (39) (40), ce qui se traduit par une diminution du coefficient de sédimentation.

Ces résultats sont confirmé par les courbes de distribution des coefficients de sédimentation (*) obtenues pour différents temps d'évolution des sols d'acides vanadiques (fig. 24).

(*) Ces courbes sont corrigées de tous les effets secondaires causant une modification de la forme de la frontière de sédimentation : forme de la cellule, diffusion, dépendance du coefficient de sédimentation avec le temps de centrifugation (33).

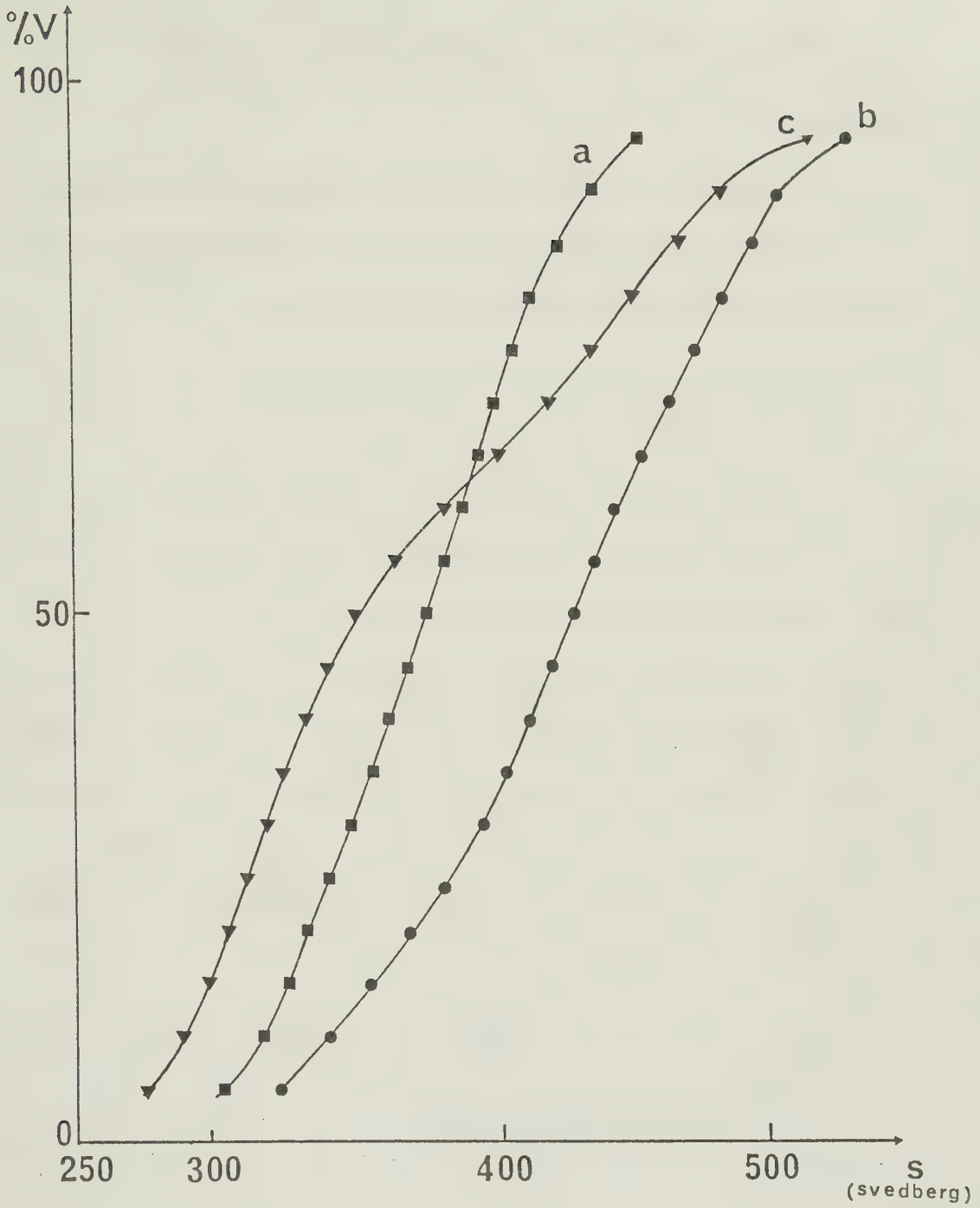


FIGURE 24

Distribution des coefficients de sédimentation apparents des hauts polymères durant l'évolution à 20°C d'un sol d'acide polyvanadique (V) = $8.8.10^{-2}$ mol/l.

(a) t = 18 h

(b) t = 26 h

(c) t = 56 h.

II - FACTEURS INFLUANT SUR L'EVOLUTION DES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES

Au cours du vieillissement des sols, différents facteurs vont influer sur l'évolution des acides polyvanadiques et par là sur la nature et les propriétés des espèces formées.

1 - Teneur en V(IV)

A - Techniques expérimentales

Le vanadium tétravalent dans les polymères à valences mixtes peut être dosé par deux méthodes :

(i) En présence d'hydrogénocarbonate 1 M à pH~8 et sous courant d'azote, les ions V(IV) sont oxydés par un excès de $Fe(CN)_6^{3-}$. Les ions Fe^{2+} formés (équivalents aux ions V(IV) dans la solution initiale) sont alors dosés par une solution étalon de $K\,MnO_4$ en milieu H_2SO_4 (3 N) et H_3PO_4 (2 N) avec des électrodes de platine et de référence (calomel).

(ii) Les ions V(IV) sont oxydés par un excès de $Fe(CN)_6^{3-}$ à pH~8 sous courant d'azote. Les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ résultants sont oxydés immédiatement par une solution étalon de I_3^-, à l'aide d'un combititreur Metrohm 3D qui maintient le potentiel de l'électrode de platine à un potentiel constant (E = 0,38 V/ECS). Les ions V(V) sont ensuite réduits en milieu HCl (3 N) par un excès d'iodure de potassium. L'iode libéré est alors titré par une solution étalon de thiosulfate de sodium, celle-ci réduit simultanément les ions $Fe(CN)_6^{3-}$. Par différence on peut déduire la concentration des ions V(V) (57).

B - Résultats et discussion

Dès la préparation de l'acide vanadique, les solutions contiennent des traces d'ions V(IV) détectées par R.P.E. Le taux d'ions V(IV) augmente avec l'âge de l'acide vanadique (fig. 25). Le taux de V(IV) formé au terme de l'évolution est d'autant plus élevé que la concentration du sol est faible (V(IV)/V(V) = 0,41 % pour C = 0,1 mol/l contre 12,4 % pour C = 5.10^{-3} mol/l).

Les ions V(IV), formés au cours de l'évolution par réaction redox avec le solvant, ont une importance dans le processus de polymérisation. Si l'acide vanadique est préparé par échange d'ions à partir d'un échangeur minéral (acide antimonique β(24)), l'acide obtenu est alors exempt d'ions V(IV) (*). La polymérisation du sol vanadique démarre alors beaucoup plus tard ($\sim$24 heures pour C $\sim$ 0,1 mol/l), uniquement quand le solvant a pu réduire suffisamment d'ions V(V) pour que la polymérisation démarre. Par ailleurs, si l'on ajoute à une solution d'acide vanadique jeune, préparée soit à partir d'un échange sur résine soit par un échangeur minéral, des traces d'ions V(IV) (V(IV)/V(V) $<$ 0,5 %) ou d'un réducteur (alcool éthylique, acétone...), la vitesse initiale de polymérisation est alors considérablement accélérée. On peut donc considérer les ions V(IV) comme initiateurs

(*) La résine organique échangeuse d'ions doit favoriser la réduction du vanadium au cours de l'échange. L'échangeur minéral étant sous la forme la plus oxydée ne réagit pas avec le vanadium introduit.

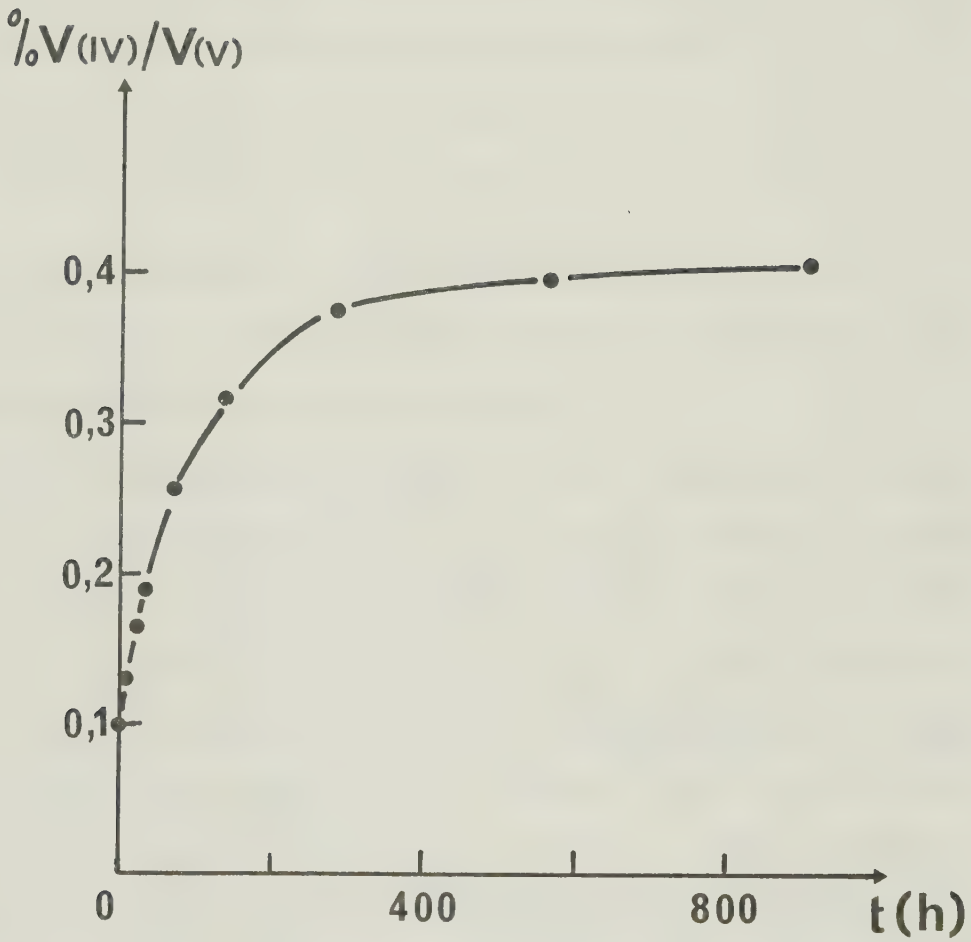


FIGURE 25

Pourcentage de V(IV) au cours de l'évolution à 20°C d'un sol d'acide polyvanadique (V) = $9,8.10^{-2}$ mol/l.

de la polymérisation. Cependant, si les ions V(IV) ou le réducteur utilisé sont en plus grande quantité, on obtient un polymère vert insoluble de formule $V_2O_{4,8}$, n H_2O (voir chapitre VI)(58), identique au sous oxyde préparé par voie hydrothermale par Théobald (59). La quantité d'ions V(IV) nécessaire à la polymérisation de l'acide vanadique passe donc par un optimum (V(IV)/V(V) ~ 0,5 % pour un acide vanadique de concentration égale à 5.10^{-2}).

2 - Concentration en vanadium

La vitesse de polymérisation des sols vanadiques est d'autant plus grande que la concentration en vanadium est plus élevée (tableau 6). Pour les faibles concentrations ($C < 10^{-2}$ mol/l), la vitesse de polymérisation est tellement lente qu'aucune évolution ne semble se produire en deux mois. On peut cependant obtenir des sols dilués contenant des espèces polymères par dilution d'acides évolués à plus forte concentration : l'équilibre est alors atteint d'autant plus vite que la dilution est grande (en quelques heures pour $C < 10^{-3}$ mol/l, en quelques jours pour $C > 5.10^{-3}$ mol/l). Pour des solutions concentrées (C ~ 0,2 mol/l) on obtient un gel en fin d'évolution. Pour des concentrations plus élevées, le système flocule spontanément peu de temps après la préparation (une heure pour C = 0,4 mol/l, quinze minutes pour C = 1 mol/l). La quantité de floculat augmente avec le temps d'évolution. Au bout d'une dizaine d'heures on note une réorganisation du milieu. Celui-ci s'homogénise puis forme un gel rouge brun très visqueux (pâteux).

TABLEAU 6

C en mol/l	couleur de la solution		temps d'évolution		aspect du sol évolué
	récente	évoluée	à 20°C	à 50°C	
3.10^{-2}	jaune	orange brun	~60 jours	20 jours	légèrement opaque
5.10^{-2}	jaune orangé	brun rouge	~40 jours	16 jours	opaque légèrement visqueux
0,1	orange jaune	rouge brun	15 jours	5 jours	opaque, visqueux
0,2	orange	rouge brun	3 jours	1 jour	gel
> 0,3	orange foncé	rouge brun	1 jour	10 heures	gel pâteux

3 - Température de l'évolution

L'élévation de la température accélère la vitesse de polymérisation de l'acide vanadique (tableau 6). Les polymères obtenus ont des caractéristiques identiques à celles d'un acide évolué à température ambiante. A basse température ($t < 0°C$), la polymérisation se produit très rapidement au cours de la congélation de la solution. Ramenés à température ambiante, ces échantillons forment des sols d'acides polyvanadiques de caractéristiques différentes et font l'objet d'une étude particulière (chapitre IV).

4 - Taux d'espèces associées et processus de leur formation

La courbe représentative de la variation de la teneur en espèces associées centrifugeables, au cours de l'évolution des sols d'acides vanadiques, a une allure sigmoïde, indice d'un processus

autocatalytique de formation (fig. 26 - a)(60). L'addition d'espèces associées à une solution d'acide vanadique fraîchement préparée va confirmer cette hypothèse.

On ajoute à l'acide jeune (C~ 0,1 mol/l) une solution âgée de même concentration en vanadium, constituée presque essentiellement d'espèces associées (~ 94 %). La figure 26 représente la variation, avec le temps d'évolution, de la concentration en espèces non centrifugeables pour différents ajouts d'espèces associées (E.A.) : $E.A./V_{total} = 0,09$ (courbe b) et $E.A./V_{total} = 0,20$ (courbe c). La courbe (a) représente le témoin d'acide vanadique de même concentration au cours de l'évolution sans ajout d'espèces associées. On constate nettement l'accélération de la transformation des espèces non centrifugeables en espèces associées. Un acide fraîchement préparé, auquel on a ajouté des espèces associées, a la même composition qu'un acide vieilli spontanément de t heures (t peut facilement être déterminé d'après la courbe a). Le mélange ainsi formé vieillit exactement comme une solution évoluée spontanément de t heures (fig. 26)(*). On peut donc affirmer que la formation des espèces associées est gouvernée par un procédé autocatalytique.

(*) Le premier cercle clair noté B sur cette figure, correspond à la composition initiale du mélange étudié sur la courbe b. Les cercles clairs reliés par des flèches sont les résultats expérimentaux obtenus pour la courbe b avec un temps correspondant au point B comme origine des temps. Un traitement analogue est fait pour la courbe c avec C comme origine des temps.

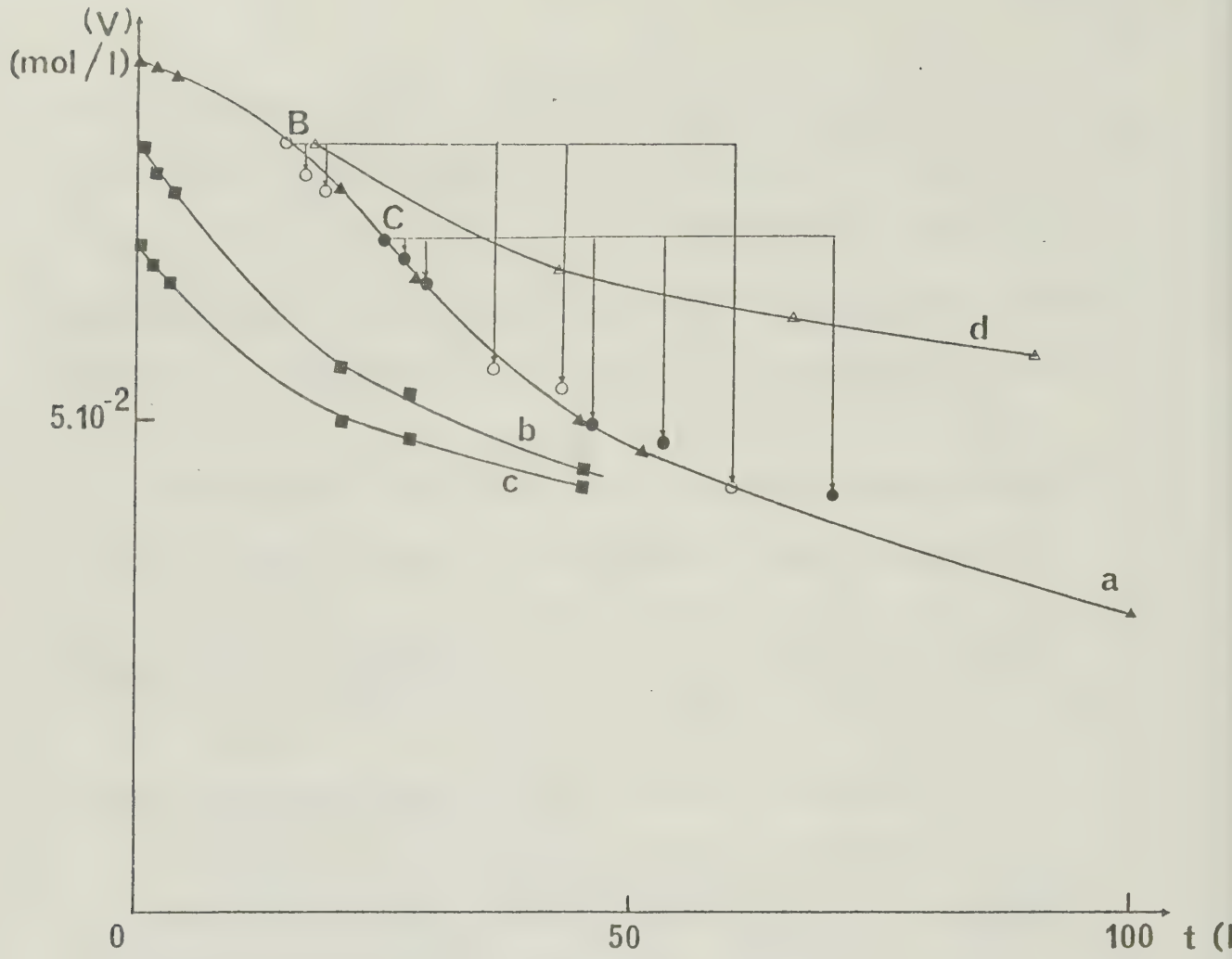


FIGURE 26

Concentration du vanadium dans la solution surnageante après centrifugation de l'acide polyvanadique durant l'évolution des solutions :

(a) acide vanadique sans aucune addition de polymères dès la préparation (V) = $8,6.10^{-2}$ mol/l.

(b,c) acide polyvanadique (V) = $8,6.10^{-2}$ mol/l avec addition de polymères dès la préparation.

(b) hauts polymères ajoutés / concentration totale en vanadium = 0,09.

(c) hauts polymères ajoutés / concentration totale en vanadium = 0,20.

(d) résultat pour la centrifugation répétée d'une même solution d'acide polyvanadique.

Ces résultats peuvent être confirmés d'une autre façon. Une solution d'acides polyvanadiques âgée de 24 heures environ est centrifugée pendant 1 heure à 15000 tours/minute. La solution débarrassée des hauts polymères associés, est elle aussi centrifugée dans les mêmes conditions 24 heures plus tard et ainsi de suite. La centrifugation répétée d'une même solution permet ainsi d'éliminer les hauts polymères associés dès leur formation, en petites quantités. Leur vitesse de formation est donc ralentie (fig. 26 - d), puisque leur propre concentration est maintenue à un niveau suffisamment bas pour que l'effet autocatalytique n'ait pas lieu.

Lorsque le processus de formation des hauts polymères associés est ralenti par centrifugation répétée d'une même solution à différents temps d'évolution, la vitesse de formation des hauts polymères associés sans leur présence initiale, est pratiquement la même (tableau 7).

TABLEAU 7

Intervalle de temps entre deux centrifugations successives	% de hauts polymères associés centrifugeables
18 h	10,9 %
24 h	10,5 %
24 h	9,5 %
24 h	9,9 %
24 h	9,4 %
48 h	11,3 %

Quand la vitesse de formation des hauts polymères associés est maintenue très faible, les espèces faiblement condensées ne se transforment pas en une autre espèce vanadique. En effet, les courbes de titrages protométriques rapides, caractéristiques des espèces en solution, sont identiques quel que soit le nombre de centrifugations répétées de la même solution (voir fig. 19).

5 - Milieu de préparation et d'évolution

A - Acidification des solutions

L'acidification peut être réalisée par l'addition d'acide fort à du métavanadate de sodium ($H^+/V = 1$) (solution 1) ou à du décavanadate de sodium (solution 2) de manière à ce que le nombre de protons corresponde à la stoechiométrie de formation de $V_2O_5 \times H_2O$. Un test comparatif est réalisé en ajoutant du chlorure de sodium à une solution récente d'acide vanadique ($Na^+/V = 1$) (solution 3).Bien que toutes les solutions aient la même composition globale, elles ont une évolution différente suivant qu'il y a eu passage sur résine ou pas. La solution d'acide vanadique à laquelle on a ajouté du chlorure de sodium flocule au bout de quatre heures. Les autres solutions restent limpides pendant trois jours, puis un léger floculat apparaît. Ce dernier devient de plus en plus important au cours de l'évolution. Les titrages protométriques rapides de la solution exempte de floculat sont identiques quel que soit le mode de préparation initiale (tableau 8). Ils sont analogues à ceux obtenus lors du titrage rapide d'un acide vanadique récent.

Au terme de l'évolution, la proportion de vanadium en solution est comparable dans tous les cas. Pratiquement tout le vanadium est floculé. La composition du floculat est telle que le rapport $Na^+/V = 0,14$ est voisin de la charge des espèces associées des acides polyvanadiques. Le spectre IR de ce floculat est identique à celui des acides polyvanadiques déshydratés.

La différence de comportement suivant le mode de préparation des solutions peut facilement s'expliquer. La solution d'acide vanadique a été en contact avec la résine, des traces de V(IV) ont été formées, la polymérisation démarre. Au fur et à mesure que des traces de polymères ou polymères associés sont formés, ils sont floculés par les ions Na^+ ajoutés dès la préparation. La solution (3) flocule donc très rapidement sous l'effet d'annulation des charges par les cations alcalins; le floculat contient autant d'ions Na^+ que les espèces associées ont de charges libres. Les autres solutions (1) et (2) n'ayant jamais été en contact avec une résine organique, il faut attendre que des traces de V(IV) se forment par oxydation du solvant pour que la polymérisation démarre. Ensuite le processus est le même, dès que les polymères sont formés, ils sont floculés et le floculat a la même composition.

Si l'on ajoute de l'acide fort à un acide vanadique jeune (solution 4), le phénomène est le même que lorsque l'on ajoute des ions Na^+, à la différence que la floculation n'intervient que 24 heures après la préparation. Ce retard à la floculation peut s'interpréter par la différence de densité de charge entre le proton

et les ions Na^+, ceux-ci favorisent la coagulation plus facilement que le proton. Evidemment sur les courbes de titrages protométriques rapides de la solution, le nombre de protons titrés aux différents points équivalents augmente, cette augmentation est équivalente à la quantité d'acide fort ajoutée à la solution vanadique.

TABLEAU 8

mode de préparation (C finale 5.10^{-2} mol/l	H^+/V dans la solution surnageante			Na^+/V dans le floculat	$V_{solution}/V_{initial}$ à l'équilibre
	pH 3,8	pH 5,8	pH 9,2		
acide vanadique	0,39	0,49	0,60	-	-
$NaVO_3$ + 1 H^+ (1)	0,40	0,49	0,60	0,145	$3,4.10^{-2}$
$Na_5HV_{10}O_{28}$ + 0,5 H^+ (2)	0,40	0,49	0,60	0,145	$3,4.10^{-2}$
acide vanadique + 1 Na^+ (3)	0,39	0,48	0,61	0,135	$2,8.10^{-2}$
acide vanadique + 0,5 H^+/V (4)	0,90	1,01	1,12	-	$1,2.10^{-1}$

B - Présence du lithium dans les sols

Les ions Li^+ (sous forme de nitrate) peuvent être ajoutés à l'acide vanadique récent ou évolué sans qu'il n'y ait aucune floculation par la suite tant que le rapport Li^+/V est inférieur à 0,20. Il suffit pour cela d'ajouter lentement la solution de nitrate

de lithium (10^{-2} mol/l) en agitant violemment l'acide polyvanadique. Les seules modifications apparentes apportées par le lithium sont :

(i) L'augmentation du taux de V(IV) dans les sols polyvanadiques au terme de l'évolution. Le taux de V(IV) est pratiquement indépendant du moment de l'addition du lithium à la solution vanadique (récente ou évoluée), mais il est en relation avec la quantité de Li^+ ajoutée (tableau 9).

TABLEAU 9

% Li/V_{total}	0	1,2	2,4	5,9	11,8	17,1
% $V(IV)/V_{total}$	0,42	0,49	0,55	0,68	0,83	0,89

(ii) L'existence d'une seule frontière de sédimentation au cours des expériences d'ultracentrifugation analytique (S_{app} = 155 svedberg pour (V) = $5,3.10^{-2}$ mol/l : identique à celui des espèces polymères) quand le lithium est ajouté à l'acide polyvanadique évolué. Dans ce cas les équilibres rapides d'association - dissociation n'ont pas lieu. Les interactions polymères - Li^+ deviennent prépondérantes devant les interactions polymère-polymère, empêchant les associations. La floculation n'a pas lieu puisque le lithium, en solution aqueuse, a une faible densité de charge et sa concentration est telle que le rapport Li^+/V est inférieur à 0,2, charge des espèces associées. Par ailleurs, quand le lithium est ajouté dès la préparation de l'acide, la polymérisation doit se

produire en incluant les ions Li^+ qui sont dans ce cas fortement liés au polymère. Ces espèces polymères formées, de composition différente de celles obtenues après polymérisation en l'absence de Li^+, peuvent par la suite s'associer de manière rapide et présenter donc les deux frontières de sédimentation habituelles.

C - Rôle du solvant

La présence de 50 % de D.M.S.O. (diméthyl sulfoxyde) dès la préparation de l'acide vanadique sur résine, empêche la polymérisation de la solution. La solution ainsi obtenue n'évolue pratiquement pas, et on n'a guère pu observer des espèces qui sédimentent au cours des expériences de centrifugation analytique réalisées sur ces mélanges. Une première explication à ce sujet est que le D.M.S.O. rend l'acide décavanadique plus inerte. Egalement, on peut penser qu'au cours du vieillissement des solutions vanadiques en milieu aqueux, les espèces polymères se forment d'abord par associations par pont H_2O entre les molécules, puisque la présence de 50 % de D.M.S.O. dès la préparation de l'acide suffit à empêcher leur formation. Ultérieurement l'élimination d'eau entre deux entités contiguës peut se produire. Par ailleurs, l'addition de D.M.S.O. à une solution d'acide vanadique évoluée en milieu aqueux ne provoque pratiquement pas de dépolymérisation du sol car les édifices déjà formés sont très stables.

III - CONCLUSION

La polymérisation des sols d'acides polyvanadiques est initiée par des traces d'ions V(IV) formés soit au cours de l'échange sur résine organique, soit plus lentement par réaction redox avec le solvant. La polymérisation est d'autre part accélérée par la formation autocatalytique des espèces associées.

La nature du milieu (présence d'électrolytes ou nature du solvant) joue un rôle prépondérant dans la polymérisation et la solubilisation des espèces formées.

*
* *

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PREPARATION SUR LES SOLUTIONS OBTENUES.

La température de préparation des solutions d'acides polyvanadiques influe sur l'évolution des solutions et sur leurs propriétés. En maintenant à 50°C les solutions dès la sortie de la résine, la vitesse d'évolution est accélérée, mais on aboutit, au terme de l'évolution, à des sols ayant pratiquement les mêmes propriétés que les acides polyvanadiques évolués à température ambiante. Par contre, à basse température, on a pu préparer des solutions d'acides polyvanadiques stables, moins visqueuses, plus homogènes que celles préparées à température ambiante et ayant des propriétés différentes.

I - ETUDE COMPARATIVE DES SOLUTIONS PREPAREES A 20°C ET 50°C

L'évolution des acides polyvanadiques est accélérée par l'élévation de la température à 50°C. Cette évolution est suivie

par spectrophotométrie U.V. - visible, par titrage protométrique rapide et par détermination de la proportion des hauts polymères dans les sols. A une concentration donnée, les solutions évoluées à 50°C atteignent en moyenne l'équilibre trois fois plus vite que les solutions évoluées à 20°C. Le tableau 10 montre la variation de l'évolution d'une solution 5.10^{-2} mol/l évoluée à 20°C ou à 50°C.

TABLEAU 10

âge de l'acide polyvanadique ($C = 5.10^{-2}$ mol/l)	H^+/V titrés rapidement			
	pH 4,5		pH 10,5	
	20°C	50°C	20°C	50°C
0 h	0,39	0,39	0,60	0,60
17 h	0,39	0,31	0,60	1,01
42 h	0,39	0,27	0,60	1,42
65 h	0,37	0,24	0,62	1,49
7 jours	0,35	0,23	0,79	1,60
11 jours	0,30	0,21	1,10	1,64
27 jours	0,25	0,20	1,50	1,69
40 jours	0,21	0,20	1,66	1,71
60 jours	0,21	0,20	1,66	1,71

D'autre part, la centrifugation préparative d'une solution à 15000 tours/minute durant une heure, permet de déterminer la proportion de hauts polymères formés en fonction du temps d'évolution

des solutions. La figure 27 montre la différence d'évolution entre une solution C ~ 10^{-1} mol/l évoluée à 20°C et une autre évoluée à 50°C.

Par ailleurs, au terme de l'évolution, une solution évoluée à 50°C présente pratiquement les mêmes propriétés et caractéristiques d'une solution ayant la même concentration et évoluée à température ambiante : spectre U.V. - visible, % hauts polymères, espèces présentes en solution, masse molaire, viscosité ... Néanmoins le taux de V(IV) présent dans ces solutions (~ 0,46 %) est légèrement supérieur à celui des acides polyvanadiques évolués à température ambiante (~ 0,4 %).

II - PREPARATION ET POLYMERISATION DES SOLUTIONS A BASSE TEMPERATURE

Dès la sortie de la résine, la solution d'acide vanadique, préparée à température ambiante, est recueillie à 0°C. La solution est ensuite congelée soit dans l'azote liquide (congélation immédiate de la solution), soit dans un congélateur à - 8°C (congélation après environ 4 heures). Dans les deux cas, la solution se congèle, en prenant au début une teinte orange, puis en quelques heures (~ 5 heures) elle devient rouge. La coloration est surtout localisée vers le centre du glaçon.

Les solutions sont ensuite décongelées à température ambiante. On obtient alors des sols d'acides polyvanadiques rouge brun (plus rouge que les solutions évoluées à 20°C). Pour une même concentration, ces solutions sont beaucoup moins condensées et moins

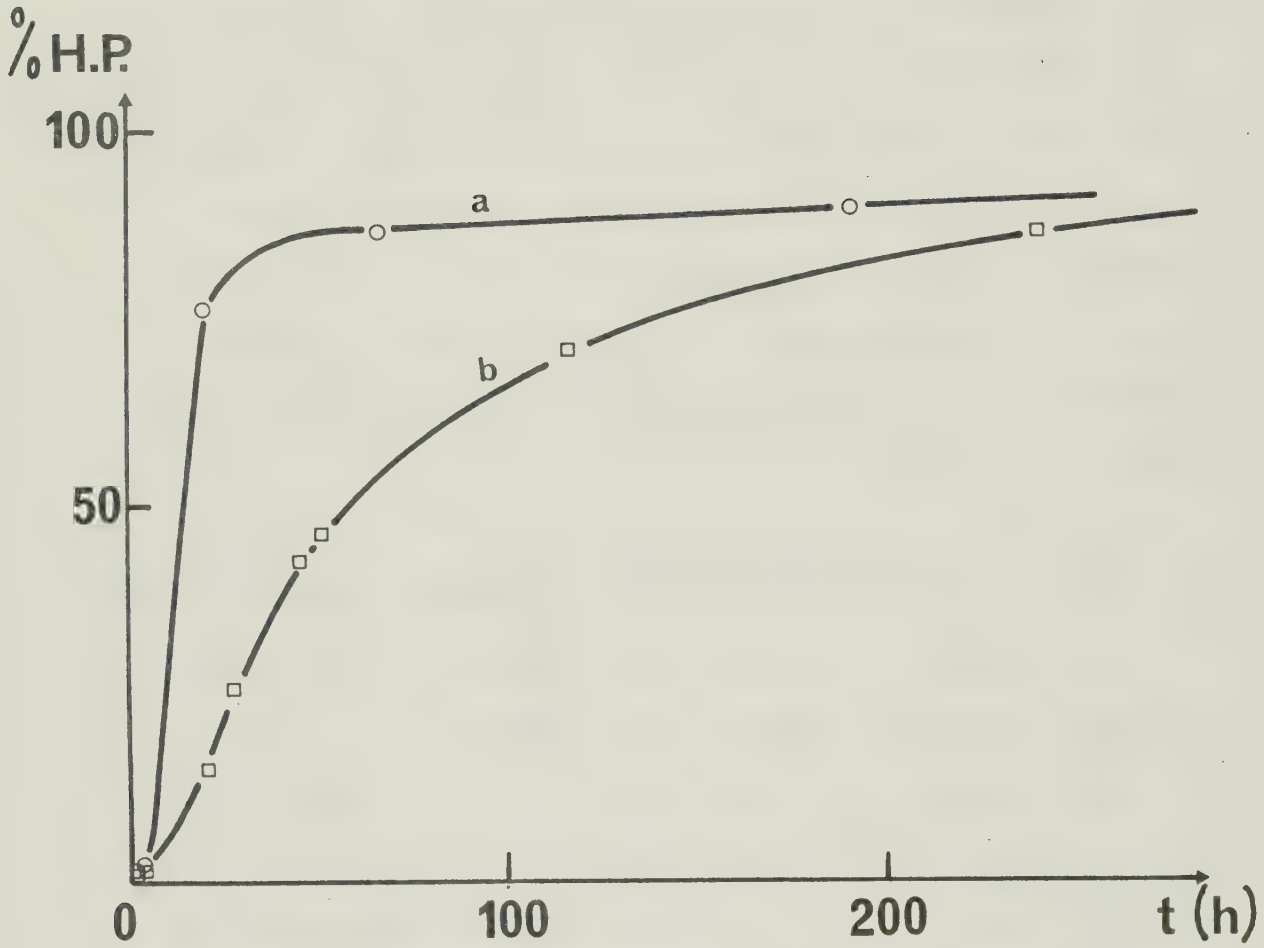


FIGURE 27

Pourcentage de hauts polymères en fonction du temps d'évolution de l'acide polyvanadique (V) = $9,3.10^{-2}$ mol/l :

(a) sol évolué à 50°C.

(b) sol évolué à 20°C.

visqueuses que celles préparées à température ambiante. On a donc pu préparer, à basse température, des solutions d'acides polyvanadiques de forte concentration $\sim$ 2 mol/l sans que la solution se prenne en masse (l'acide polyvanadique préparé à température ambiante se prend en masse pour C$\sim$0,4 mol/l).

Le temps de congélation de la solution et la température à laquelle on la congèle (azote liquide ou congélation à - 8°C), ne modifient ni les caractéristiques, ni les propriétés des solutions obtenues après décongélation. Par ailleurs, une solution évoluée à température ambiante, congelée puis décongelée, retrouve ses propriétés initiales (un léger floculat est néanmoins récupéré).

D'autre part, l'échangeur utilisé (résine organique ou échangeur minéral : acide antimonique β) n'a aucune influence sur les propriétés de l'acide polyvanadique préparé.

Bien que les acides préparés à température ambiante ou à basse température aient des propriétés peu différentes, la congélation dès l'échange, permet une polymérisation plus rapide des solutions de faible concentration ($C \leqslant 10^{-2}$ mol/l).

III - ETUDE COMPARATIVE DES SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES OBTENUS A BASSE TEMPERATURE ET A TEMPERATURE AMBIANTE

Après décongélation, les sols subissent une évolution pendant 48 heures. Cette évolution est plutôt sensible sur les titrages protométriques rapides (tableau 11) et sur les spectres

U.V. - visible (fig. 28). Au delà de ce temps, les sols ne se modifient plus, même en les portant à 50°C pendant plus d'une semaine.

L'essentiel de l'étude est mené sur des sols ayant été décongelés depuis plus de 48 heures.

TABLEAU 11

âge de l'acide polyvanadique dès la décongélation ($C = 10^{-1}$ mol/l)	H^+/V titrés rapidement	
	pH 4,5	pH 10,5
0 h	0,23	1,52
1 h	0,22	1,57
24 h	0,20	1,66
48 h	0,19	1,65
10 jours	0,185	1,65
30 jours	0,185	1,65

1 - Espèces présentes dans les sols

La centrifugation préparative des solutions décongelées (pendant 1 heure à 15000 tours/minute), permet de concentrer des espèces lourdes au fond du tube mais en proportion nettement moins grande que lorsque l'acide est évolué à température ambiante (fig. 29 et 30). Ainsi,pour un sol décongelé de concentration voisine de 0,2 mol/l, on ne recueille pas plus de 20 % d'espèces centrifugeables (espèces associées) (fig. 29 - b) alors qu'elles constituent,à une même concentration,96 % d'un sol préparé à

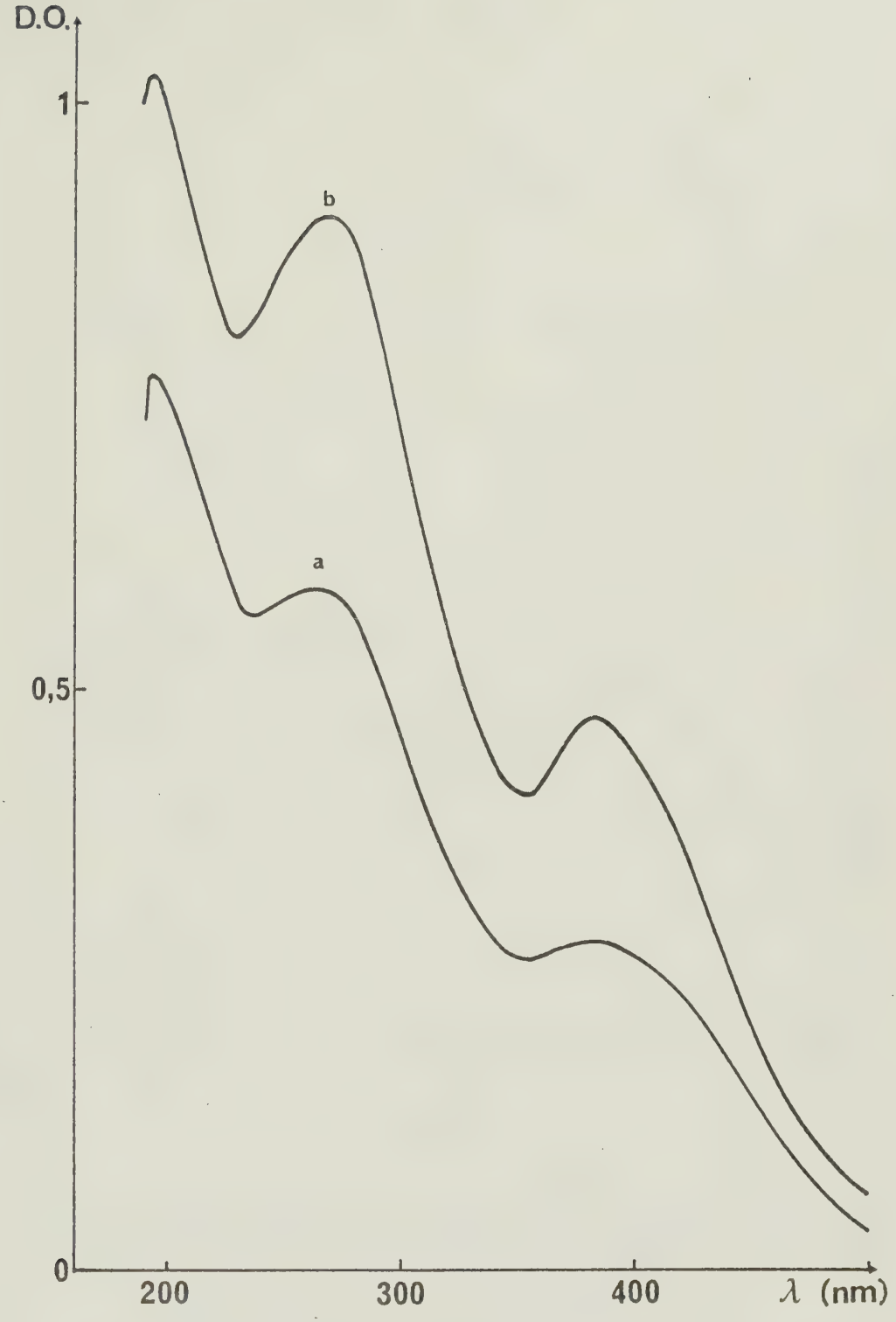


FIGURE 28

Spectres U.V. - visible d'un sol d'acide polyvanadique évolué à basse température.

(trajet optique 10^{-3} cm ; (V) = $1{,}2.10^{-1}$ mol/l) :

(a) à t = 0 de la décongélation

(b) à t $\geqslant$ 48 h après la décongélation.

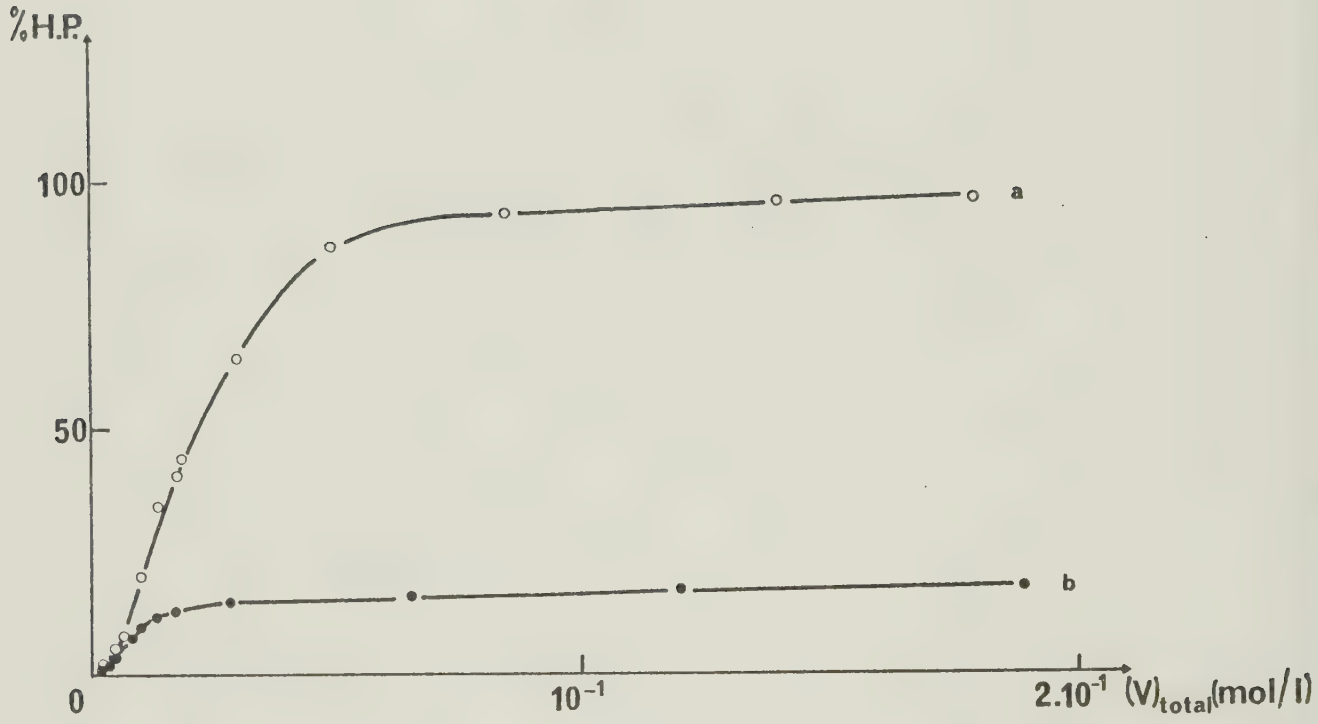


FIGURE 29

Pourcentage des hauts polymères centrifugeables en fonction de la concentration totale en vanadium :

(a) sols évolués à température ambiante.

(b) sols évolués à basse température.

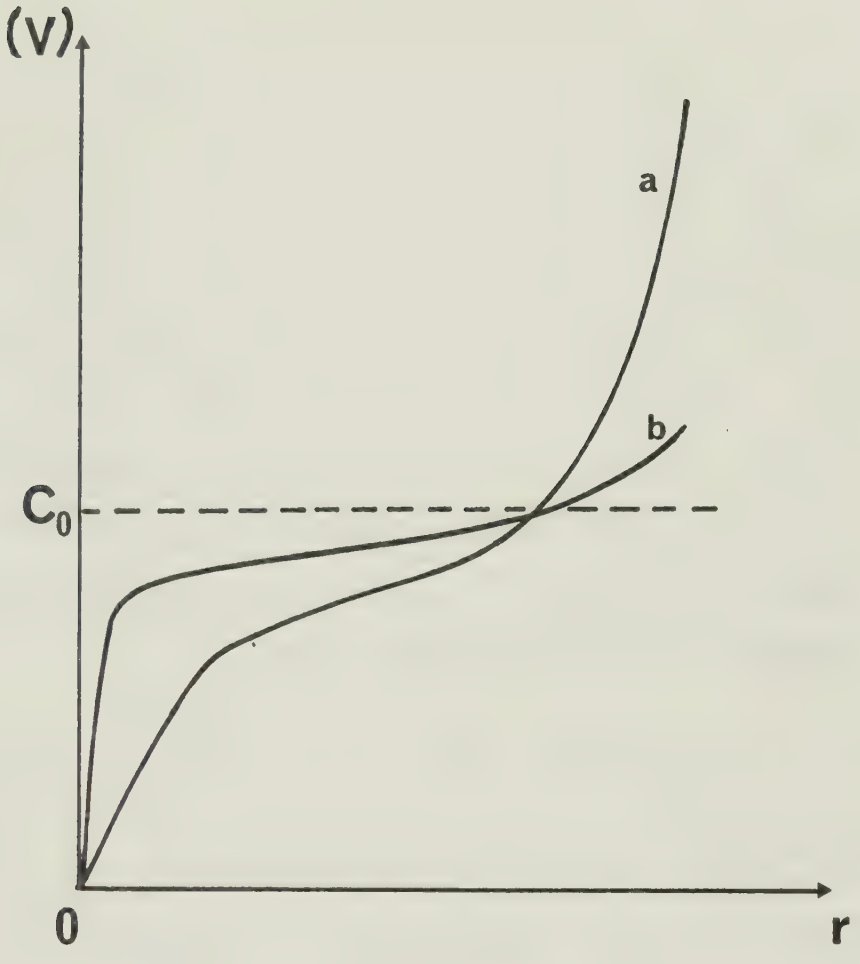


FIGURE 30

Forme du gradient de concentration dans le tube de centrifugation préparative après 1 heure de centrifugation à 15000 tours/minute

(a) sol évolué à 20°C ; $C_o = 9{,}87.10^{-2}$ mol/l.

(b) sol évolué à basse température ; $C_o = 9{,}87.10^{-2}$ mol/l.

(r : distance à l'axe de rotation).

température ambiante (fig. 29 - a). Cette proportion d'espèces centrifugeables décroît avec la concentration globale de la solution (fig. 29).

L'ultrafiltration sur membrane semi-perméable Millipore PSAC d'un sol de concentration inférieure à 2.10^{-2} mol/l (après élimination des hauts polymères), permet de recueillir deux fractions de condensations différentes. La solution qui traverse la membrane est composée d'espèces décavanadiques (caractérisées par leur spectre U.V. - visible, titrage protométrique, masse molaire déterminée par ultracentrifugation analytique). La fraction, retenue par la membrane, est constituée d'espèces polymères. La répartition des différentes espèces, en fonction de la concentration globale du sol décongelé, est représentée par la figure 31.

La différence essentielle entre les deux modes de préparation de l'acide réside dans le fait que pour un acide polyvanadique évolué à température ambiante, et pour les concentrations supérieures à 10^{-2} mol/l, ce sont uniquement les espèces associées qui prédominent, contrairement à l'acide préparé à basse température où seules les espèces polymères non associées sont prédominantes.

2 - Action de la base sur les sols

Les sols d'acides polyvanadiques obtenus après congélation de la solution décavanadique de départ, semblent donc constitués d'espèces de même nature que les sols évolués à température ambiante mais en proportions notablement différentes. Ceci va donc se traduire par des propriétés globales des sols voisines, mais avec des seuils de concentrations critiques différentes. Ainsi les titrages

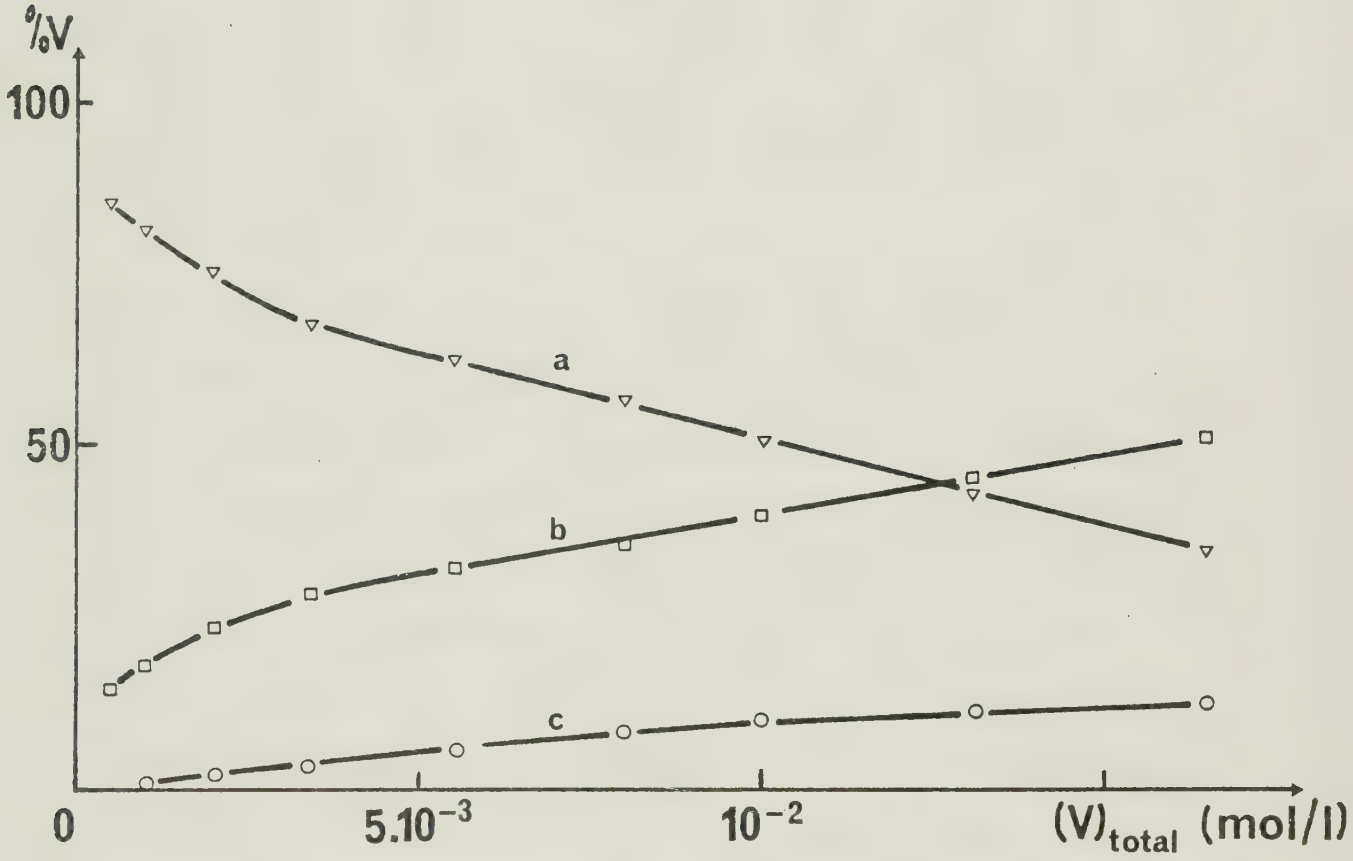


FIGURE 31

Variation de la proportion des différentes espèces dans les sols d'acides polyvanadiques évolués à basse température en fonction de la concentration totale en vanadium :

(a) espèces décavanadiques.

(b) espèces polymères.

(c) espèces associées.

protométriques rapides des sols mettent en évidence les deux points équivalents à pH 4,5 et 10,5 déjà signalés précédemment (54)(tableau 11). Une interprétation de ces points équivalents est identique à celle avancée dans le cas des acides polyvanadiques évolués à température ambiante. Néanmoins, on est conduit à prendre en compte l'inertie des espèces polymères pour expliquer le nombre important de protons titrés à pH 10,5. En effet, dans le cas des acides évolués à température ambiante, pour une concentration voisine de 0,1 mol/l, c'est la transformation préférentielle des espèces associées, principal constituant des sols, en métavanadate, qui explique la forme des courbes de titrage. Dans le cas des acides préparés à basse température, ce sont les espèces polymères qui sont prépondérantes, donc responsables du mode de décondensation de l'acide polyvanadique sous l'action des bases. Dans ce cas, les espèces polymères doivent avoir un comportement différent de celles d'un acide évolué à température ambiante. Ceci impose que dans l'acide évolué à basse température, la "structure" des espèces polymères soit différente de celle des espèces polymères formées à température ambiante.

Comme dans les acides évolués à température ambiante, la forme des courbes de titrage rapide ainsi que les espèces formées ont pu être identifiées. Tout d'abord vers pH 4,5 il y a neutralisation des charges libres du polyion conduisant à la floculation du système, puis formation directe du métavanadate labile qui se transforme ensuite en pyrovanadate vers pH 10,5.

En effet, un gros excès de cations alcalins ou alcalino-terreux flocule instantanément les sols préparés à basse température. Le dosage du floculat permet de déduire qu'il possède la composition suivante : cation monovalent/V = 0,16, cation bivalent/V = 0,09, en accord avec le nombre de protons titrés à pH 4,5 (0,185 H^+/V). On peut donc considérer que la charge des espèces polymères est de 0,17 charge négative par vanadium, du même ordre mais légèrement inférieure à celle des espèces associées, déterminées à partir d'un acide évolué à température ambiante.

Comme pour les acides préparés à température ambiante, la dilution des sols préparés à basse température provoque des modifications dans le nombre de protons titrés rapidement aux différents points équivalents. Ainsi, la proportion de protons titrés diminue à pH 10,5 et croît à pH 4,5 quand la dilution augmente (tableau 12). Une interprétation de ces modifications est identique à celle avancée dans le cas des sols évolués à température ambiante. Dans ce domaine de concentration,des résultats comparables ont été obtenus soit avec des solutions préparées directement à la concentration voulue, soit avec des solutions préparées à une concentration voisine de 0,1 mol/l diluées pour le titrage.

Lorsque la concentration de la solution est inférieure à 10^{-3} mol/l, on ne distingue plus qu'un seul point équivalent vers pH 6,5 au cours des titrages protométriques de ces solutions (fig. 32). Cette concentration limite est inférieure à celle déterminée pour les solutions d'acides polyvanadiques évoluées à

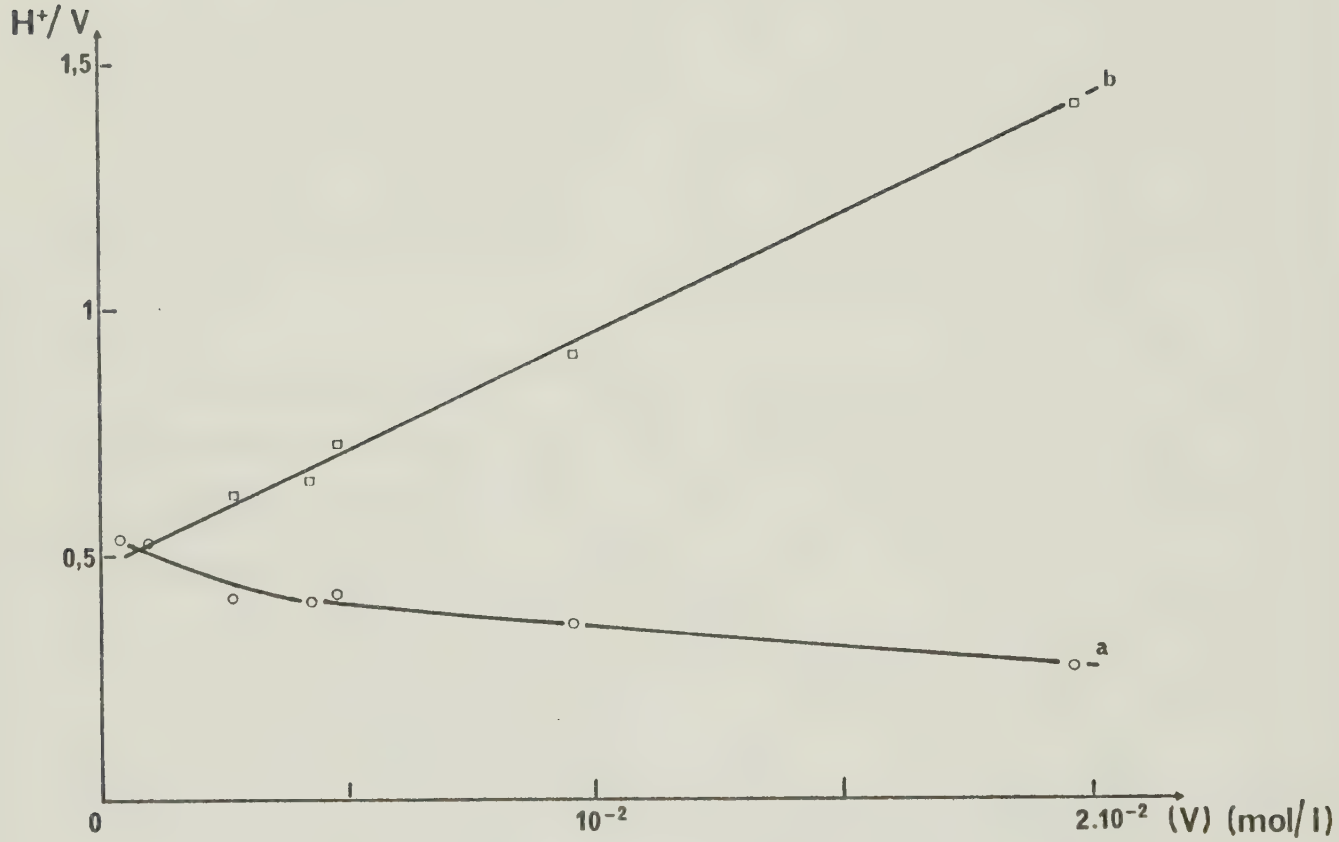


FIGURE 32

Variation du nombre de protons titrés en fonction de la concentration des sols d'acides polyvanadiques évolués à basse température :

(a) pH 4,5

(b) pH 10,5.

température ambiante (C = 3.10^{-3} mol/l). Les solutions préparées à basse température semblent donc plus stables vis à vis de la dilution.

TABLEAU 12

Concentration du sol en mol/l	H^+/V à pH 4,5			H^+/V à pH 10,5		
	t = 0	t = 24h	t = 7j	t = 0	t = 24h	t = 7j
$1,97.10^{-2}$	0,19	0,24	0,27	1,68	1,42	1,40
$9,60.10^{-3}$	0,21	0,34	0,36	1,69	1,00	0,91
$4,8 .10^{-3}$	0,22	0,39	0,40	1,68	0,73	0,72
$4,29.10^{-3}$	0,24	0,40	0,41	1,69	0,67	0,66
$2,67.10^{-3}$	0,25	0,42	0,42	1,66	0,63	0,62
$9,82.10^{-4}$	0,34	0,53	0,53	1,66	-	-
$4,12.10^{-4}$	0,47	0,52	0,54	1,67	-	-

t représente le temps après la dilution.

les cases vides indiquent la disparition du point équivalent correspondant.

La variation du coefficient d'absorption molaire apparent ε des sols en fonction de leur concentration (toutes les solutions étant maintenues au même pH : 2,6 par addition d'acide fort), suit la même loi que celle relative à un acide évolué à température ambiante (voir chapitre II).Une telle variation discontinue de ε, en fonction de la concentration du sol (fig. 33), est en accord avec l'existence d'équilibres d'association - dissociation entre les

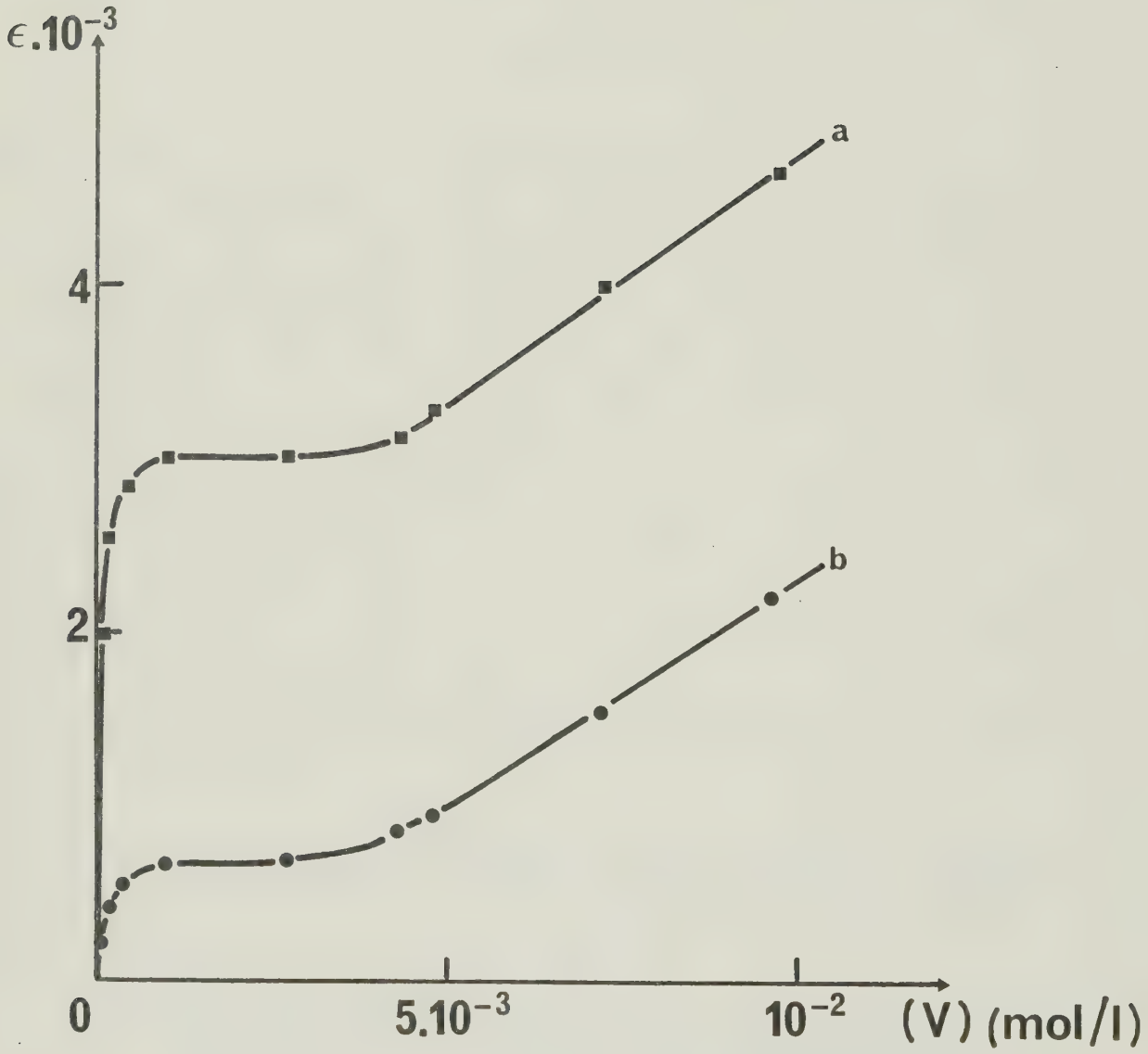


FIGURE 33

Variation du coefficient d'absorption molaire ε des acides polyvanadiques évolués à basse température en fonction de la concentration des sols :

(a) λ = 268 nm

(b) λ = 381 nm.

espèces de condensations différentes, en présence dans les sols en proportions variables selon la concentration globale en vanadium.

3 - Viscosité des sols

Contenant moins d'espèces associées, les sols obtenus par décongélation sont moins visqueux. Ainsi, ils ont un comportement newtonien jusqu'à une concentration voisine de 10^{-1} mol/l (fig. 34-a'). Au delà de cette valeur, les fluides sont pseudoplastiques (fig.34-b). Dans le domaine de concentration étudié (V) $<$ 0,6 mol/l, et contrairement aux acides préparés à température ambiante, les sols obtenus à basse température ne présentent pas de seuil d'écoulement. La thixotropie n'est sensible que pour des concentrations supérieures à 0,4 mol/l (fig. 34 - b et b').

La viscosité intrinsèque des espèces polymères, mesurée à 20°C, est égale à 21 ml/g (fig. 35). Pour cette détermination, la concentration en vanadium prise en compte est celle déterminée par ultrafiltration, la viscosité du décavanadate présent étant considérée comme celle du solvant. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle des espèces polymères déterminée pour les sols évolués à température ambiante ($[\eta]$ = 145 ml/g). Ceci tend donc à montrer que les espèces polymères formées à basse température sont soit moins condensées, soit de forme plus sphérique que celles formées à température ambiante.

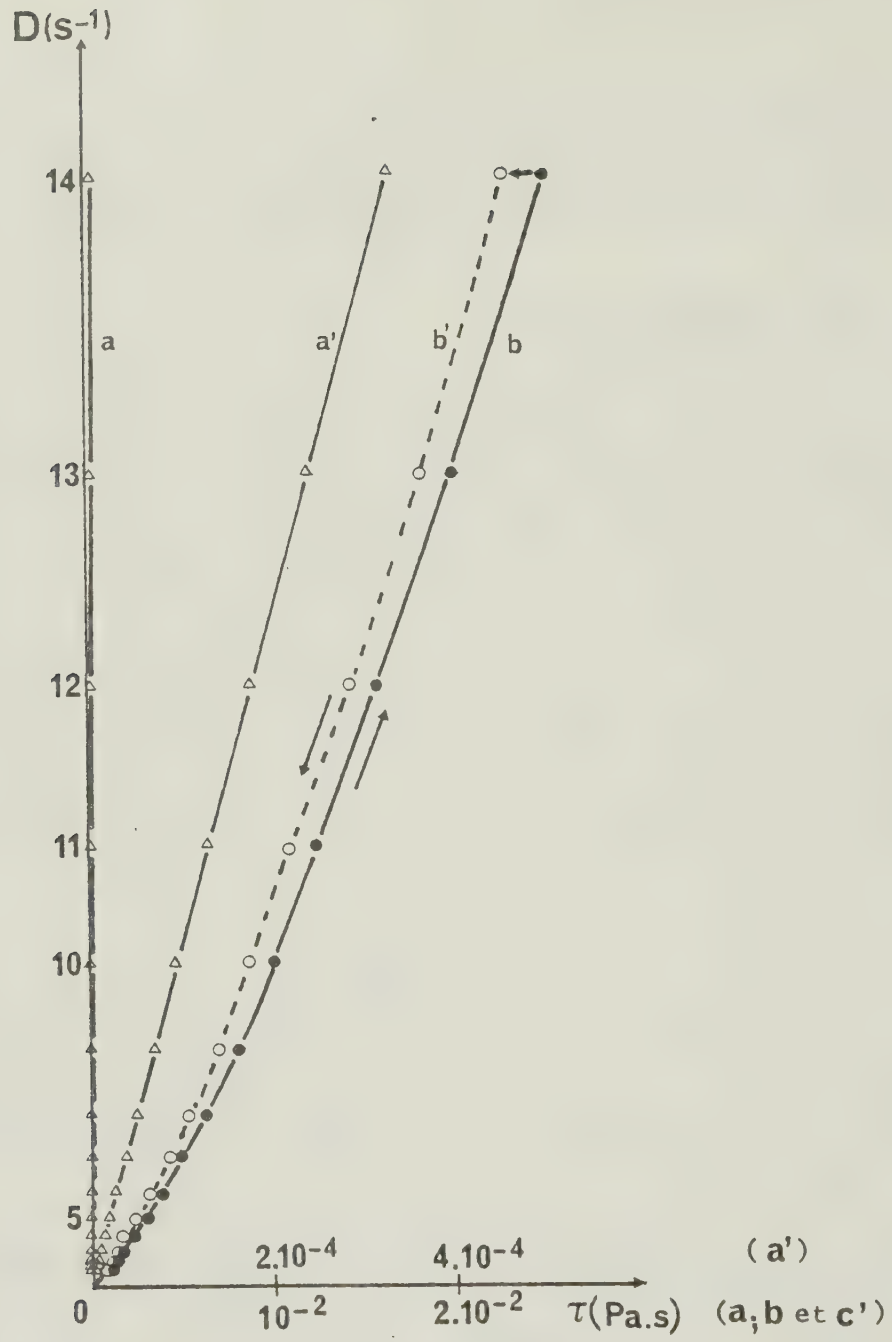


FIGURE 34

Viscosité des sols d'acides polyvanadiques évolués à basse température.

Variation de la vitesse de cisaillement (D) en fonction de la tension de cisaillement (τ) :

(a et a') (V) = 9.10^{-2} mol/l.

(b) (V) = $4,4.10^{-1}$ mol/l - courbe aller.

(b') (V) = $4,4.10^{-1}$ mol/l - courbe retour.

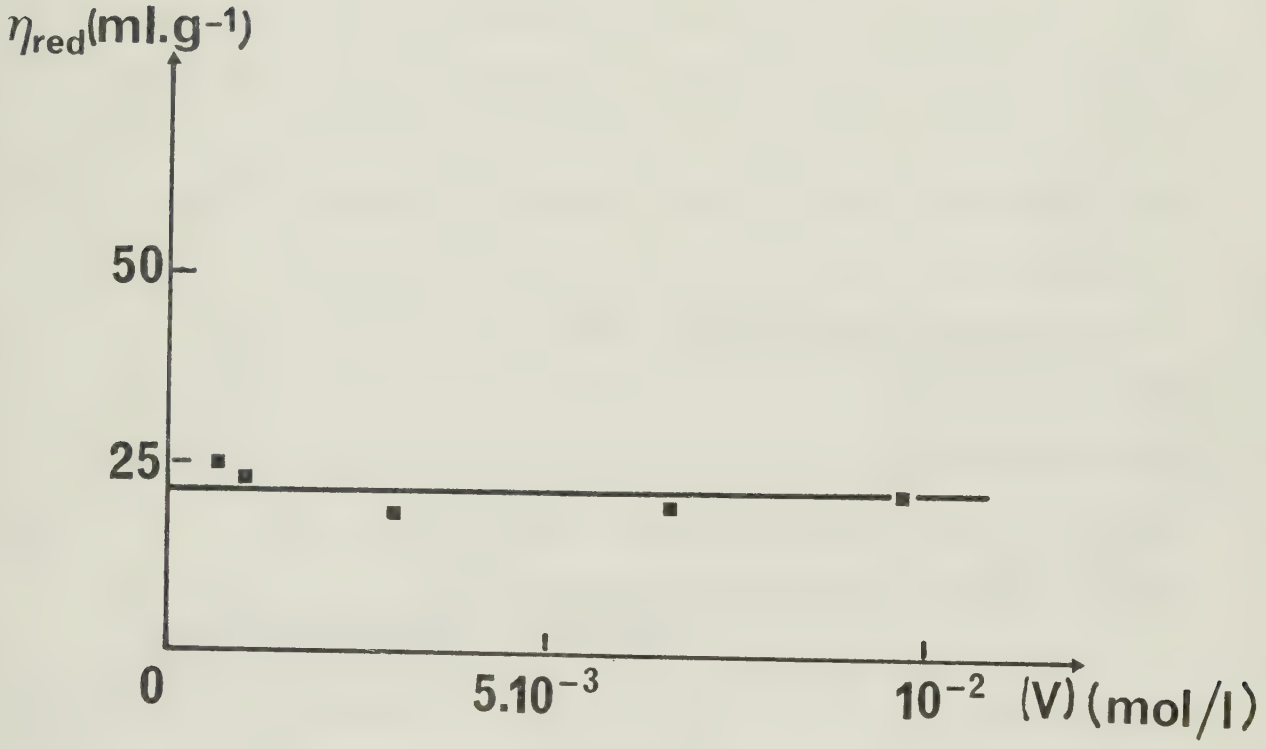


FIGURE 35

Variation de la viscosité réduite des espèces polymères contenues dans les sols d'acides polyvanadiques évolués à basse température en fonction de leur concentration.

Les valeurs correspondant aux concentrations en espèces polymères supérieures à 5.10^{-3} mol/l ont été obtenues à partir d'une solution de concentration 2.10^{-2} mol/l préalablement centrifugée pour éliminer les espèces associées.

4 - Taille et forme des particules polymères

La détermination de la taille et la forme des particules polymères est effectuée par diffusion de la lumière pour des solutions de concentration globale en vanadium comprise entre 10^{-3} et 5.10^{-3} mol/l. Les solutions sont dépoussiérées par centrifugation préparative à 15000 tours/minute. La concentration prise en compte est uniquement celle des espèces polymères, la diffusion créée par les espèces décavanadiques étant négligeable. Les résultats sont représentés par la figure 36 sous la forme d'un diagramme de Zimm (13). La masse molaire moyenne (M_w) des espèces polymères étudiées, déterminée selon les relations (5) et (6), est égale à $1,34.10^6$. Elle est du même ordre que celle des polymères obtenus à température ambiante. Cependant, les courbes de distribution angulaire de la lumière diffusée ont une forme inexplicable. En tout état de cause, les particules polymères doivent avoir une configuration différente de celle des particules formées à température ambiante, pour expliquer les différences de viscosité et probablement aussi les différences de stabilité entre les deux modes de préparation de l'acide polyvanadique.

5 - Variation des masses molaires apparentes avec la concentration des sols.

L'étude est menée par ultracentrifugation analytique. A concentration donnée, les coefficients de sédimentation, caractérisant les espèces contenues dans les sols préparés à basse température, sont nettement inférieurs à ceux caractérisant les espèces contenues

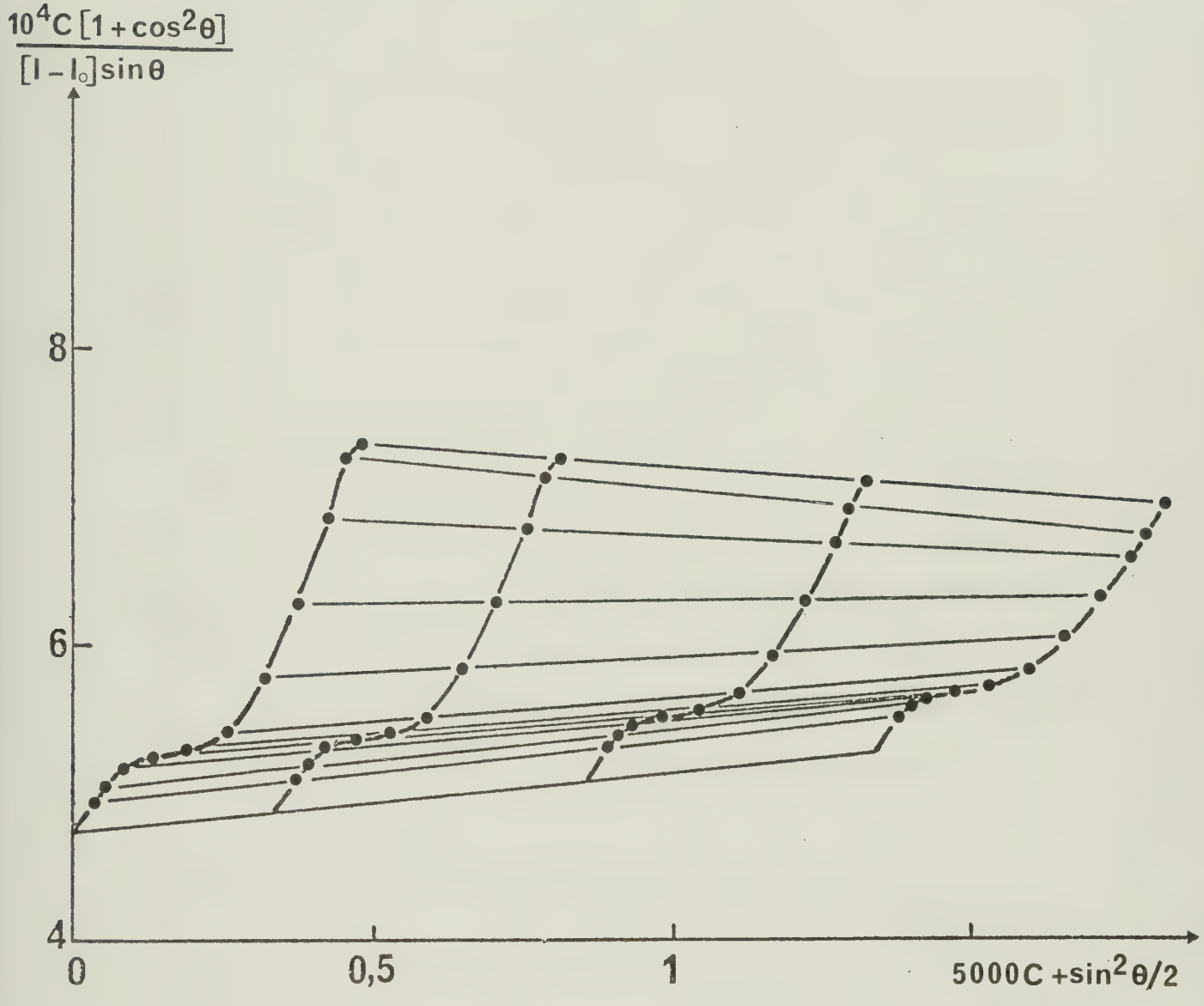


FIGURE 36

Diagramme de Zimm des sols d'acides polyvanadiques évolués à basse température.

dans un acide évolué à température ambiante. Le volume spécifique partiel des espèces qui sédimentent est par contre du même ordre (0,40).

Contrairement aux sols polyvanadiques préparés à température ambiante, les espèces qui sédimentent sont relativement homogènes ainsi qu'en témoignent les courbes de répartition des coefficients de sédimentation (fig. 37). La variation des coefficients de sédimentation avec la concentration du sol (fig. 38), suit la même loi que celle relative à un acide évolué à température ambiante, les valeurs absolues des coefficients de sédimentation étant néanmoins plus faibles. Ceci confirme qu'au cours de la centrifugation, les espèces polymères peuvent s'associer comme dans le cas des acides préparés à température ambiante. Néanmoins, ces associations sont beaucoup moins importantes et ont lieu de manière sensible pour des concentrations globales plus élevées.

IV - ORIGINE DES PROPRIETES DIFFERENTES DES POLYMERES PREPARES A BASSE TEMPERATURE

La congélation, dès la préparation d'une solution d'acide vanadique , a pour effet de concentrer localement le soluté permettant ainsi la polymérisation rapide des espèces vanadiques. La condensation se produit par élimination d'eau entre deux molécules contigües. Néanmoins, la mobilité des particules étant diminuée par l'abaissement de température, la condensation doit se produire dans un environnement tridimensionnel restreint, conduisant à des sols moins visqueux, contenant des particules de forme différente

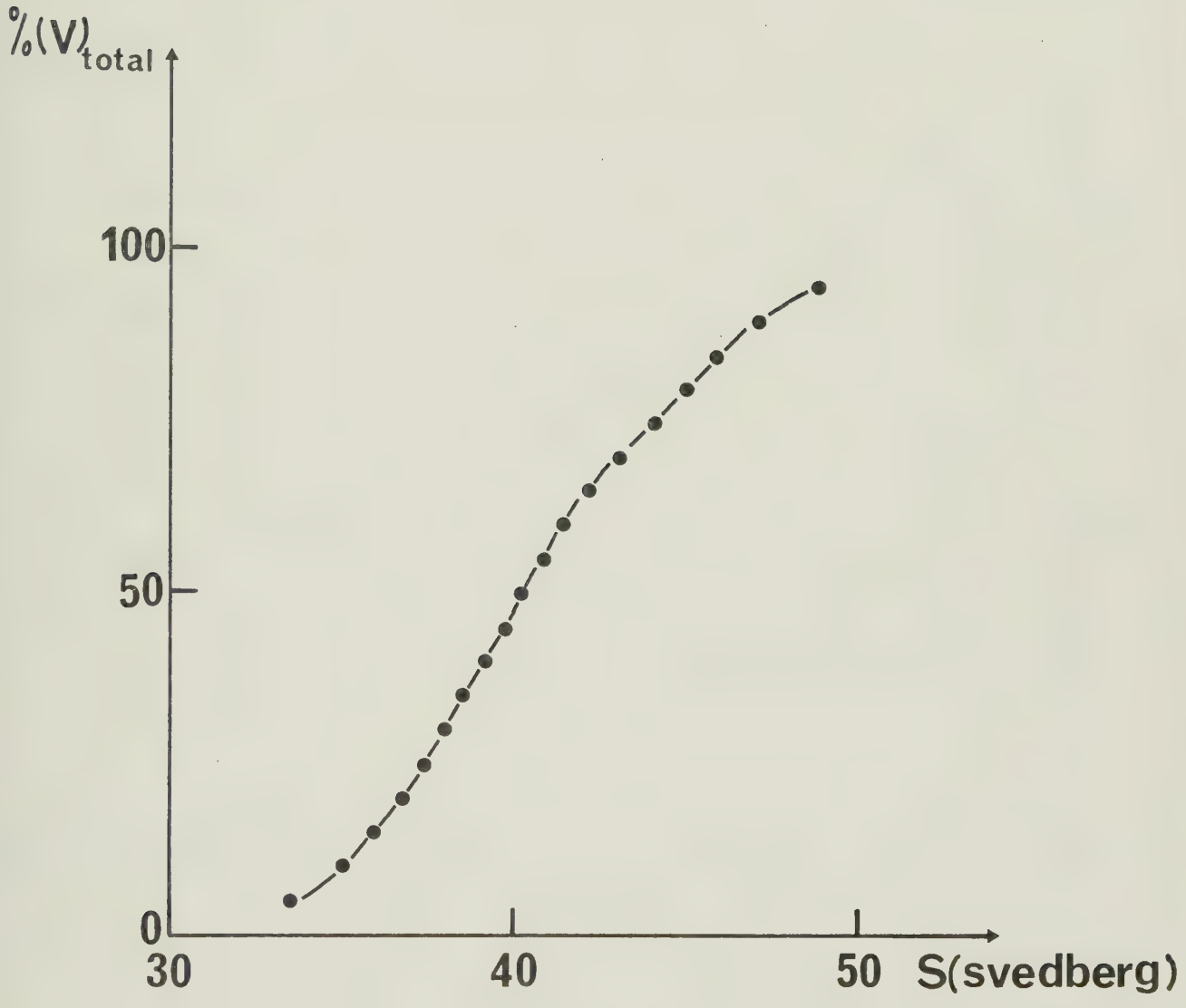


FIGURE 37

Distribution des coefficients de sédimentation apparents d'un sol d'acide polyvanadique (V) = 0,165 mol/l, évolué à basse température.

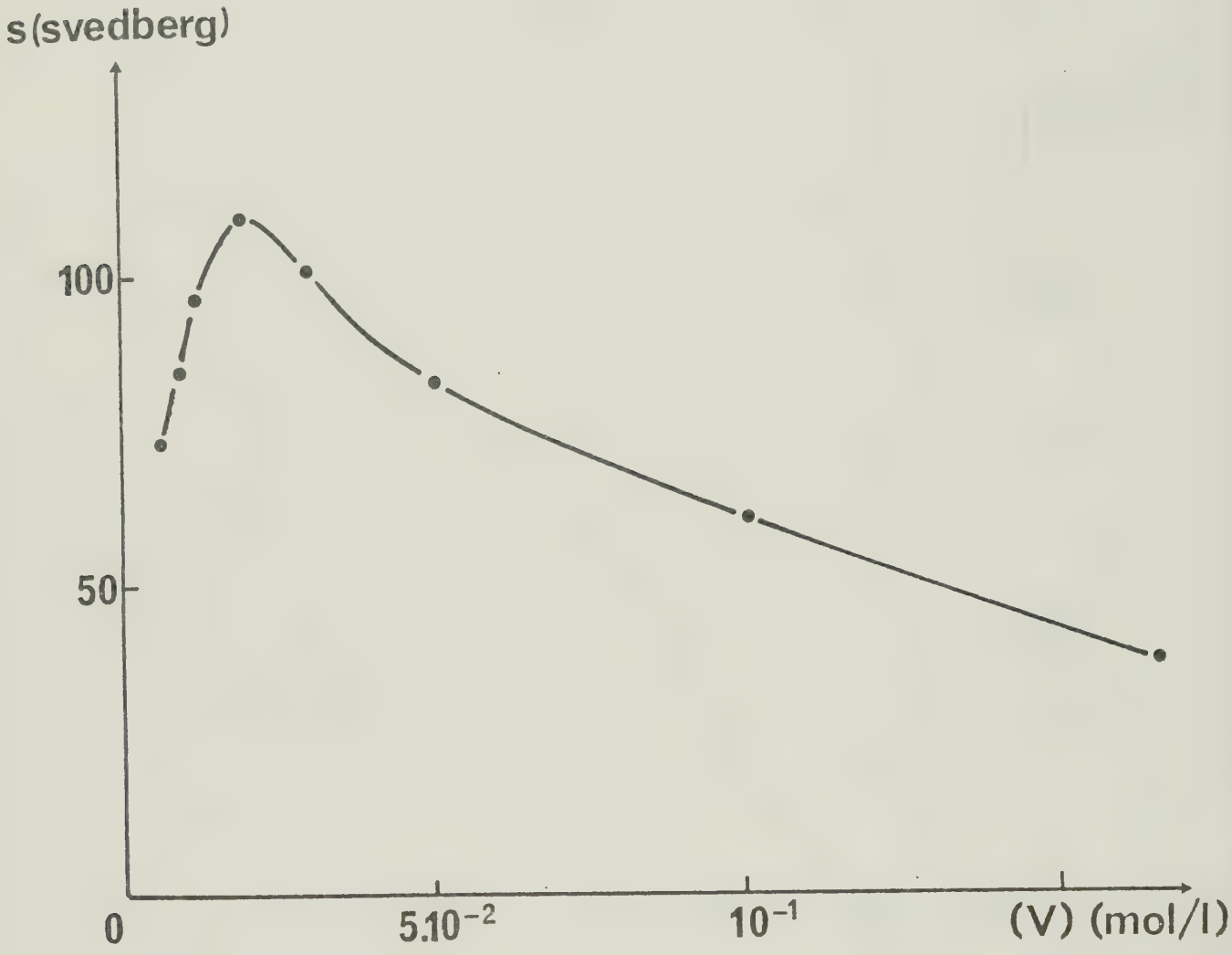


FIGURE 38

Variation du coefficient de sédimentation apparent des sols d'acides polyvanadiques évolués à basse température en fonction de la concentration totale en vanadium.

et surtout moins associées que lors de la condensation à température ambiante. Ces particules sont légèrement moins chargées et leur structure doit être telle que les associations intermoléculaires par liaison de faible énergie sont défavorisées.

La congélation d'un acide polyvanadique, évolué à température ambiante, ne modifie en rien le sol obtenu après décongélation. C'est donc bien au moment de la formation des espèces polymères à basse température, que s'établit une structure légèrement différente qui ne favorise pas les associations et conduit à un produit ayant des propriétés différentes. Cette structure peut être détruite au moment du séchage du sol, car on obtient un xérogel,qui par redissolution donne un sol identique à celui obtenu à température ambiante (chapitre V). Les espèces polymères formées doivent donc inclure des molécules de solvant fortement liées qui stabilisent les particules.

V - CONCLUSION

Les sols d'acides polyvanadiques se polymérisent à basse température, pour former des sols comportant moins d'espèces associées que ceux évolués à température ambiante. Ces sols ont des propriétés voisines de ceux préparés à température ambiante, mais sont de viscosité nettement plus faible rendant leur utilisation plus aisée.

*
* *

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ETAT SOLIDE : XEROGEL.

L'étude du xérogel obtenu par séchage de l'acide polyvanadique préparé par échange d'ions a été entreprise dans le but de comparer ses propriétés à celles d'autres préparations de l'oxyde de vanadium : méthode d'hypertrempe ou Splat - cooling, introduite par P. Duwez (61), étendue récemment aux oxydes (62) (63) ; ainsi que la méthode de la trempe dans l'eau proposée par Müller (6). L'étude de l'oxyde de vanadium préparé selon ces méthodes a fait l'objet d'un travail de thèse (64).

I - PREPARATION DU XEROGEL

Le xérogel étudié se présente sous la forme d'une poudre brun rouge. Il a été préparé par trois méthodes différentes :

- séchage du gel d'acide polyvanadique étalé, à l'air et à température ambiante.
- Evaporation des gels à 30°C sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif.
- Centrifugation préparative des solutions d'acides polyvanadiques à 15000 tours/minute pendant une heure puis récupération des hauts polymères au fond du tube de centrifugation. Ceux-ci sont séchés à température ambiante ou sous courant d'air.

Dans tous les cas, les spectres IR du xérogel obtenu sont identiques, donc indépendants du mode de séchage (fig. 39). De même, ce dernier n'influe guère sur les diagrammes de diffraction des rayons X. La poudre séchée en présence de P_2O_5 puis finement broyée est amorphe aux rayons X.

Bien que les propriétés des solutions d'acides polyvanadiques dépendent de la température à laquelle elles ont été préparées, le xérogel obtenu en est indépendant. De même, les propriétés du xérogel sont identiques quelle que soit la méthode de préparation de celui-ci.

II - HYDRATATION ET DESHYDRATATION DU XEROGEL

Le xérogel est très sensible à l'hydratation. En effet, celui-ci séché dans les différentes conditions citées plus haut, puis maintenu à pression et température ambiantes, contient une teneur d'eau de l'ordre de 14 % de son poids hydraté (voir paragraphe suivant). Cette poudre est ensuite finement broyée, puis placée

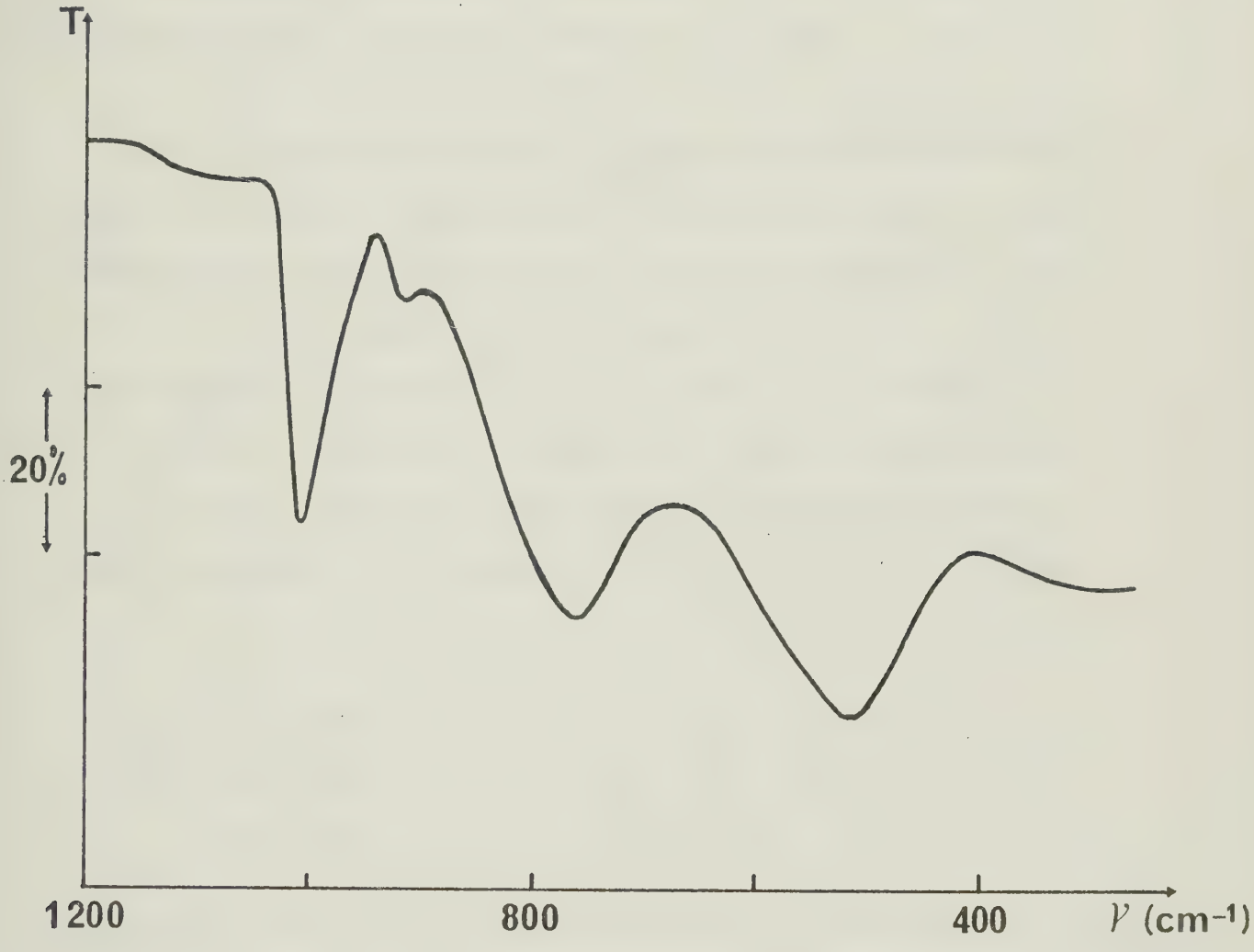


FIGURE 39

Spectre IR du xérogel obtenu par déshydratation de l'acide polyvanadique à température ambiante et pression atmosphérique. Echantillonnage en micropastille KBr.

(T représente la transmission).

dans une enceinte où règne une tension de vapeur d'eau saturée et constante à température ambiante. Dans ces conditions on constate que la masse de l'échantillon, par une hydratation progressive de celui-ci , augmente tout d'abord rapidement, ce qui correspond à une absorption d'eau assez importante. Puis, au bout de 24 heures on obtient un "pseudo-équilibre" au delà duquel la quantité d'eau fixée n'augmente plus que très lentement, pour tendre vers un taux global d'hydratation de 33 % calculé par rapport au xérogel hydraté. La poudre reste toujours apparemment sèche, dans laquelle le solide et le solvant sont intimement liés et ne forment qu'une seule phase. L'hydratation du xérogel s'accompagne d'un gonflement du solide hydraté, le volume étant nettement plus important que celui de la poudre. Celui-ci subit alors une modification de la coloration qui passe du brun rouge au brun.

Ce phénomène d'hydratation observé est réversible. Ainsi, l'échantillon remis à l'air sec ou sous vide à même température, reperd rapidement la majorité de l'eau qu'il a déjà absorbée.

Si on place le xérogel (qui contient aux conditions atmosphériques normales une quantité d'eau de l'ordre de 14 % de son poids hydraté) sous vide, en présence de P_2O_5, on constate que la masse de l'échantillon diminue tout d'abord rapidement. Cela correspond à une déshydratation assez importante de la poudre. Puis, au bout de trois jours, on aboutit à un "pseudo-équilibre" au delà duquel la masse de l'échantillon ne diminue plus que très lentement (fig. 40). La perte en poids est alors de l'ordre de 11,5 % du poids du xérogel hydraté.

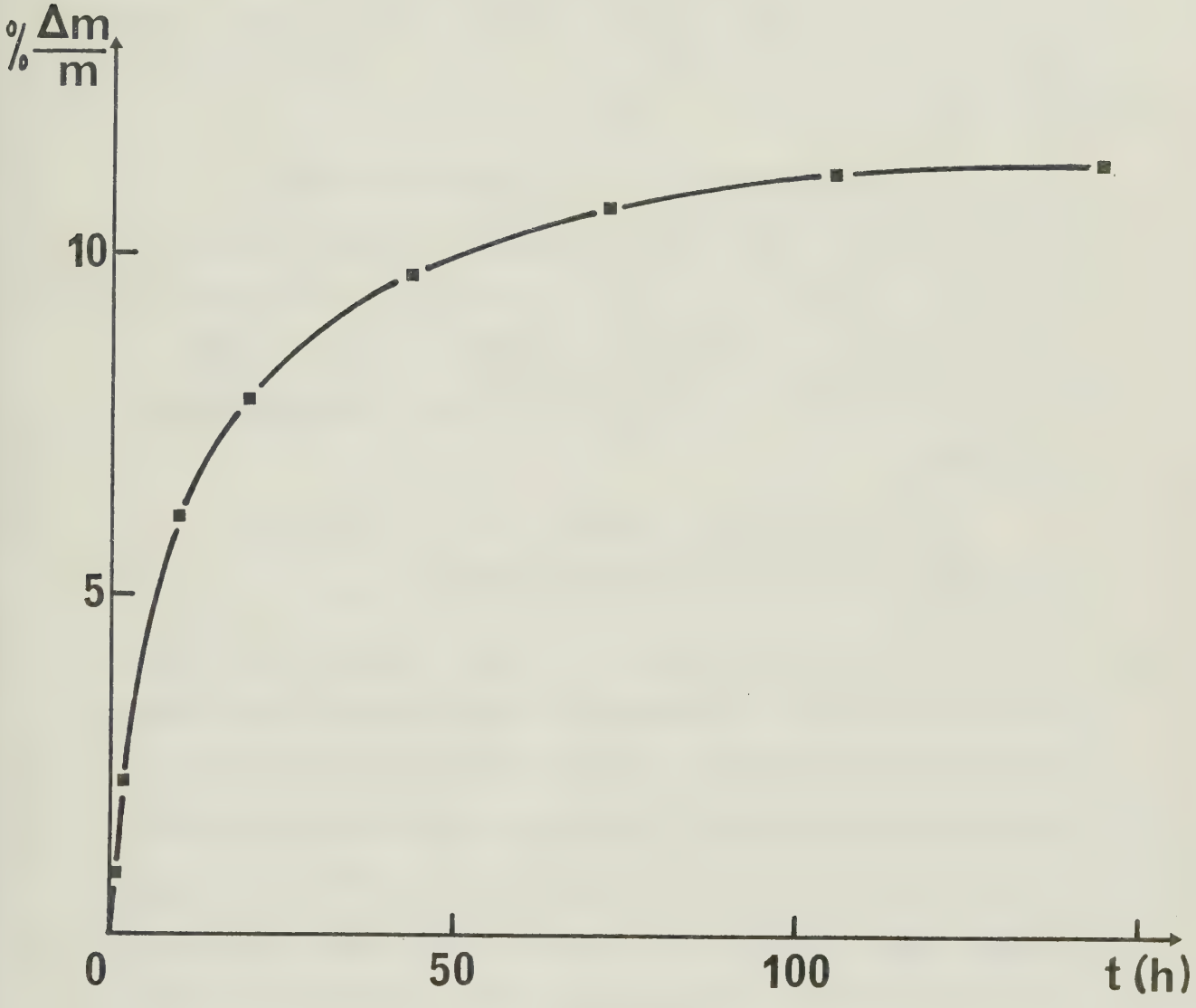


FIGURE 40

Déshydratation du xérogel à température ambiante, sous pression réduite en présence de P_2O_5.

(m représente la masse initiale de l'échantillon).

Ce phénomène de déshydratation est réversible, mais la réhydratation de la poudre à température ambiante et pression atmosphérique est plus rapide. Ainsi, l'échantillon remis à l'air reprend en 24 heures environ la majorité de l'eau qu'il a déjà perdue (92 %).

La teneur en eau du xérogel dépend donc énormément de la tension de vapeur d'eau environnante. Elle dépend aussi de la granulométrie de l'échantillon ; celle-ci, plus elle est fine, plus le xérogel s'hydrate ou se déshydrate rapidement. Tout cela rend l'étude des xérogels et en particulier l'étude thermogravimétrique assez complexe.

III - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES XEROGELS

On abordera en détail les résultats obtenus sur des xérogels différemment hydratés : xérogel obtenu par séchage des gels d'acides polyvanadiques à température ambiante et pression atmosphérique jusqu'à poids constant de l'échantillon; xérogel hydraté au maximum sous pression saturante de vapeur d'eau; xérogel déshydraté sous pression réduite en présence de P_2O_5. Il faut toutefois signaler que l'allure des courbes obtenues dépende parfois du mode de séchage de l'échantillon. Il est possible, dans certaines conditions, d'observer des modifications au niveau de la cristallisation de l'échantillon dues à la formation des sous-oxydes de vanadium (65).

L'analyse thermique des xérogels d'oxyde de vanadium est effectuée au moyen d'une balance électronique à enregistrement continu B 60 Ugine Eyraud. La vitesse de la montée en température (étudiée jusqu'à 500°C) est de 200°C à l'heure. Les pertes d'eau sont calculées par rapport au poids de l'échantillon hydraté étudié.

L'analyse thermique différentielle, couplée avec l'analyse thermogravimétrique, permet de détecter les variations d'enthalpie au cours de la transformation thermique d'un échantillon. L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température.

1 - Xérogel obtenu par séchage à température ambiante

L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) du xérogel, obtenu à température ambiante et pression atmosphérique, met en évidence trois pertes de masse successives correspondant à la déshydratation de la poudre. Un premier départ rapide se produit dès la température ambiante et jusqu'à 130°C. Celui-ci se prolonge d'une deuxième perte de poids qui se manifeste uniquement par une légère inflexion faiblement séparée de la première. On a alors une perte totale de 11,6 % du poids de l'échantillon étudié. Enfin un troisième départ, moins bien défini, a lieu à partir de 200°C et se prolonge jusqu'à 308°C. Au delà de cette température, on n'observe plus aucune variation de la masse de l'échantillon. La perte de masse globale est alors de 14,3 % (fig. 41 - a).

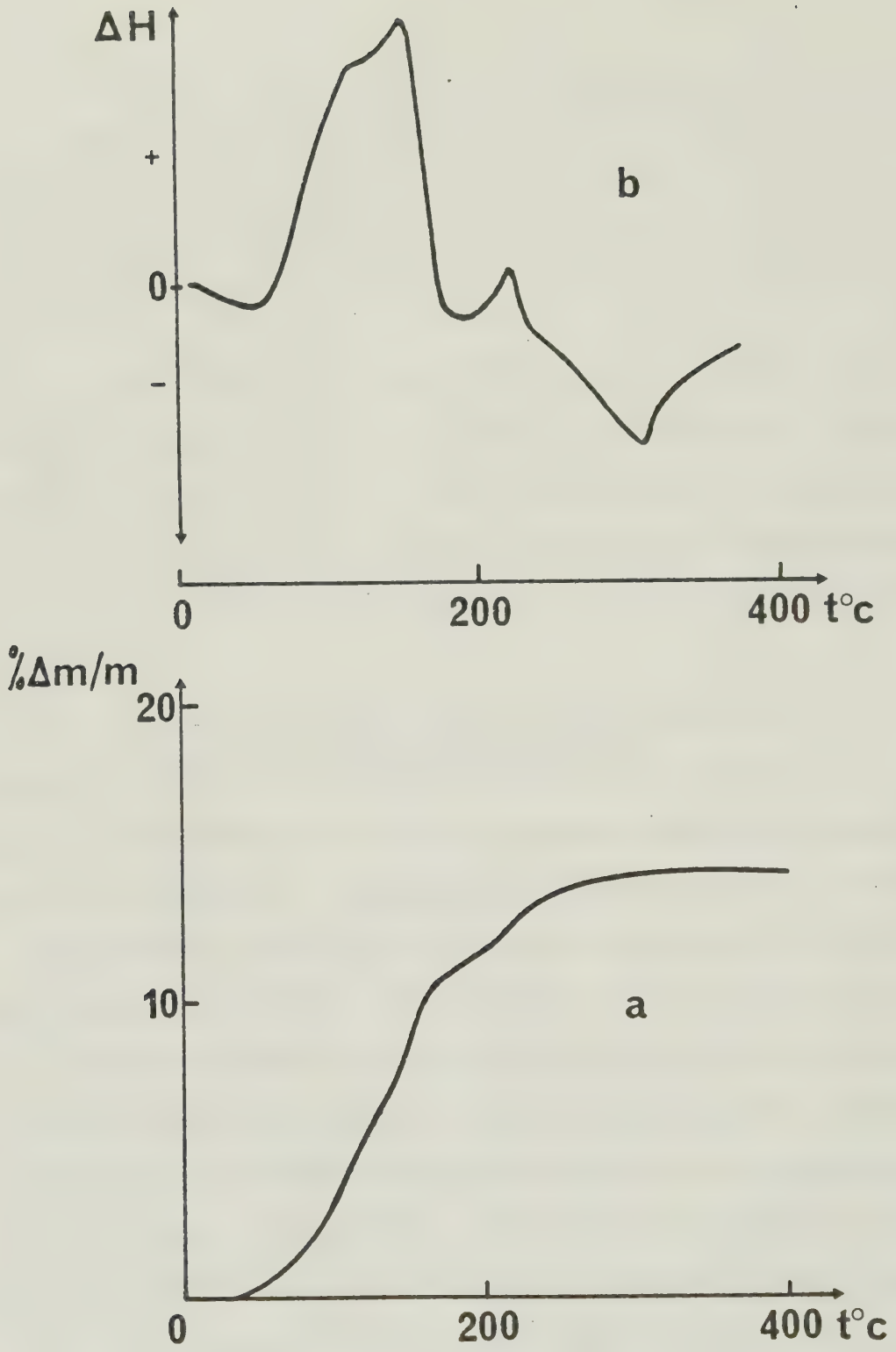


FIGURE 41

Etude thermique du xérogel, obtenu par séchage à température ambiante et pression atmosphérique du gel d'acide polyvanadique :

(a) A.T.G.

(b) A.T.D.

(ΔH représente la variation de l'enthalpie).

On retrouve sur les courbes d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) de la figure 41 - b, les trois pertes observées en A.T.G. Elles se manifestent par trois phénomènes endothermiques successifs. Un premier massif large et intense qui comporte deux maximums, dont le premier est mal résolu, situés à 114°C et 151°C. On observe ensuite un pic faible mais net qui se situe à 222°C et qui correspond au troisième départ d'eau. Vers 308°C la courbe d'analyse thermique différentielle présente un pic exothermique. Celui-ci s'interprète comme un phénomène de cristallisation de l'échantillon : les diagrammes de diffraction des rayons X, effectués avant et après le domaine de ce pic, montrent que ce dernier correspond à la cristallisation de l'oxyde amorphe. Ainsi, les raies obtenues au delà de 320°C sont caractéristiques de l'oxyde cristallisé V_2O_5 orthorhombique (66). Ces phénomènes décrits sont irréversibles.

Les deux premières pertes de masse correspondent sans doute à de l'eau faiblement liée, simplement adsorbée en surface (de l'ordre de 11,6 % du poids de l'échantillon). Par contre, la dernière perte de masse à 222°C est attribuée à de l'eau plus fortement liée par des liaisons hydrogène. Elle correspond à 2,7 % du poids de l'échantillon. Ces résultats sont en accord avec une structure en feuillets (65) : les fibres de V_2O_5 sont fortement liées entre elles par des molécules d'eau pour former des feuillets; ceux-ci sont séparés les uns des autres par une couche d'eau libre faiblement liée.

L'hydratation totale déterminée par thermogravimétrie est en moyenne de l'ordre de 0,83 mole d'eau par vanadium. Ce taux d'hydratation a été trouvé, par titrage, voisin de 0,76 mole d'eau. Cela correspond à une formule du xérogel (séché à température ambiante) voisine de $V_2O_5.1,6\ H_2O$.

2 - Xérogel hydraté au maximum

L'hydratation préalable de l'échantillon, séché à température ambiante et pression atmosphérique, est réalisée en disposant une mince couche du xérogel dans une enceinte où règne une tension de vapeur d'eau saturante et constante à température ordinaire et cela jusqu'à poids constant de l'échantillon. L'hydratation entraîne un gonflement du xérogel par pénétration de l'eau entre les feuillets de V_2O_5 (65). L'échantillon est aussitôt étudié par thermogravimétrie.

L'hydratation du xérogel n'entraîne pas une modification notable de l'allure des courbes d'analyse thermogravimétrique (fig. 42 - a). On observe toujours les trois pertes d'eau successives observées auparavant. On note en particulier une augmentation nette de la teneur en eau faiblement liée. Par ailleurs, ceci s'accompagne d'une modification des pics de l'analyse thermique différentielle (fig. 42 - b). Ainsi un pic fin, révélé par un phénomène fortement endothermique, apparaît à 114°C. Ce pic est suivi d'un épaulement à 160°C. On a alors une perte de 30,4 % d'eau faiblement liée. Il apparaît ensuite un pic endothermique à 220°C qui correspond au troisième départ d'eau, fortement liée. Au delà,

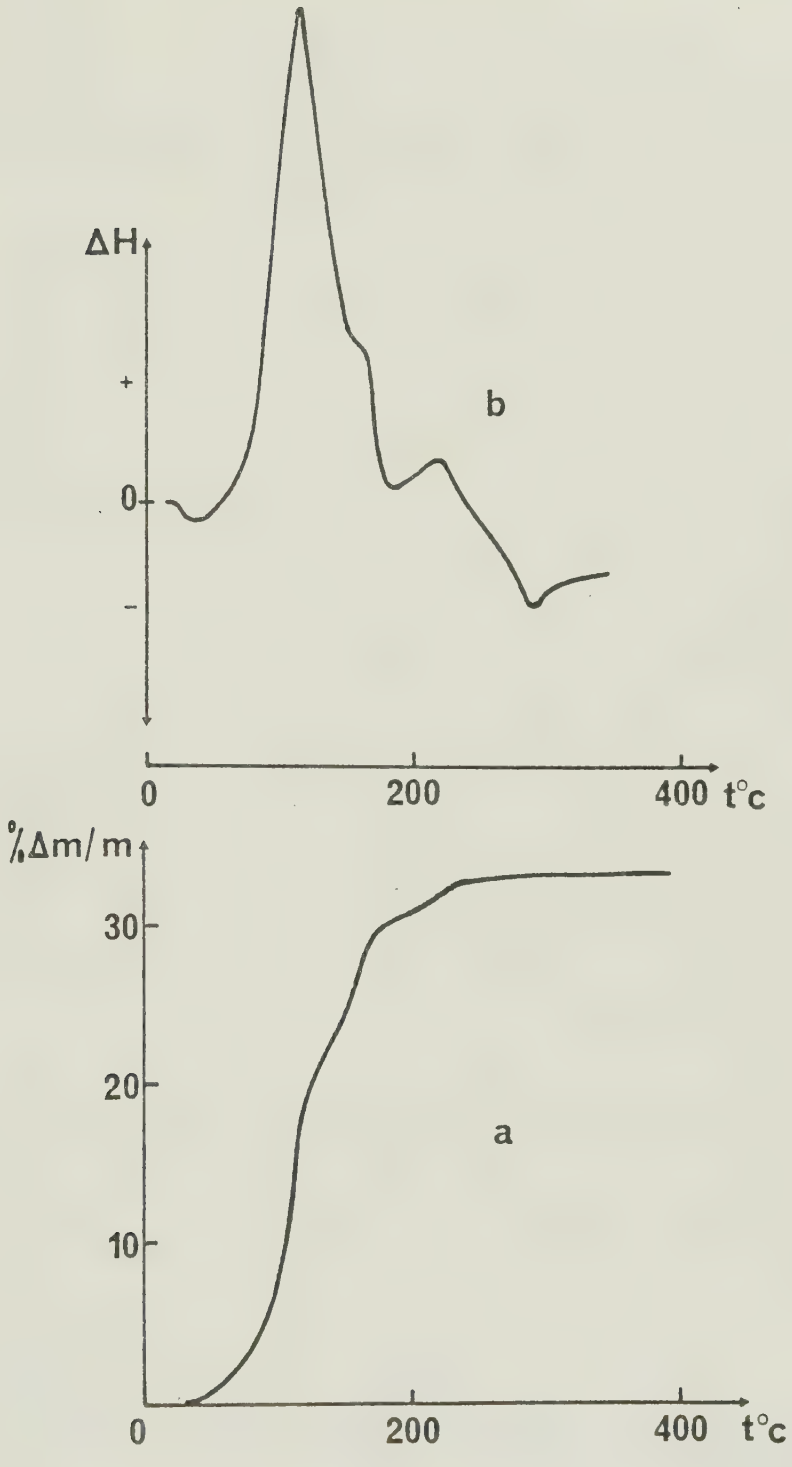


FIGURE 42

Etude thermique du xérogel hydraté au maximum sous pression saturante de vapeur d'eau :

(a) A.T.G.

(b) A.T.D.

un pic exothermique se manifeste à 293°C. La diffraction des rayons X montre bien que ce pic correspond à la cristallisation de l'oxyde amorphe.

La cristallisation du xérogel correspond alors à une perte globale d'eau égale à 32,9 % du poids de l'échantillon. Cela correspond à 2,5 moles d'eau par vanadium, soit une formule moyenne voisine de V_2O_5, 5 H_2O. Ce taux d'hydratation a été confirmé par le titrage chimique de l'oxyde hydraté.

3 - Xérogel séché sous vide en présence de P_2O_5

Le xérogel, obtenu par séchage de l'acide polyvanadique à température ambiante et pression atmosphérique, est placé dans une enceinte sous vide, en présence d'anhydre phosphorique jusqu'à poids constant de l'échantillon. Ce dernier est aussitôt étudié par thermogravimétrie.

La déshydratation du xérogel entraîne une nette modification des courbes d'analyse thermique gravimétrique (fig. 43 - a). On observe dans ce cas uniquement deux départs d'eau. Le premier qui ne démarre que vers 80°C, correspond à une perte d'eau de 3,0 %. Celui-ci est suivi d'une deuxième perte dans un domaine de température plus grand. La perte totale d'eau est alors de 5,6 % du poids de l'échantillon.

On remarque donc que le fait de sécher le xérogel sous P_2O_5, lui fait perdre la majorité de l'eau faiblement liée. On retrouve quand même 3 % d'eau faiblement liée, qui est probablement réadsorbée

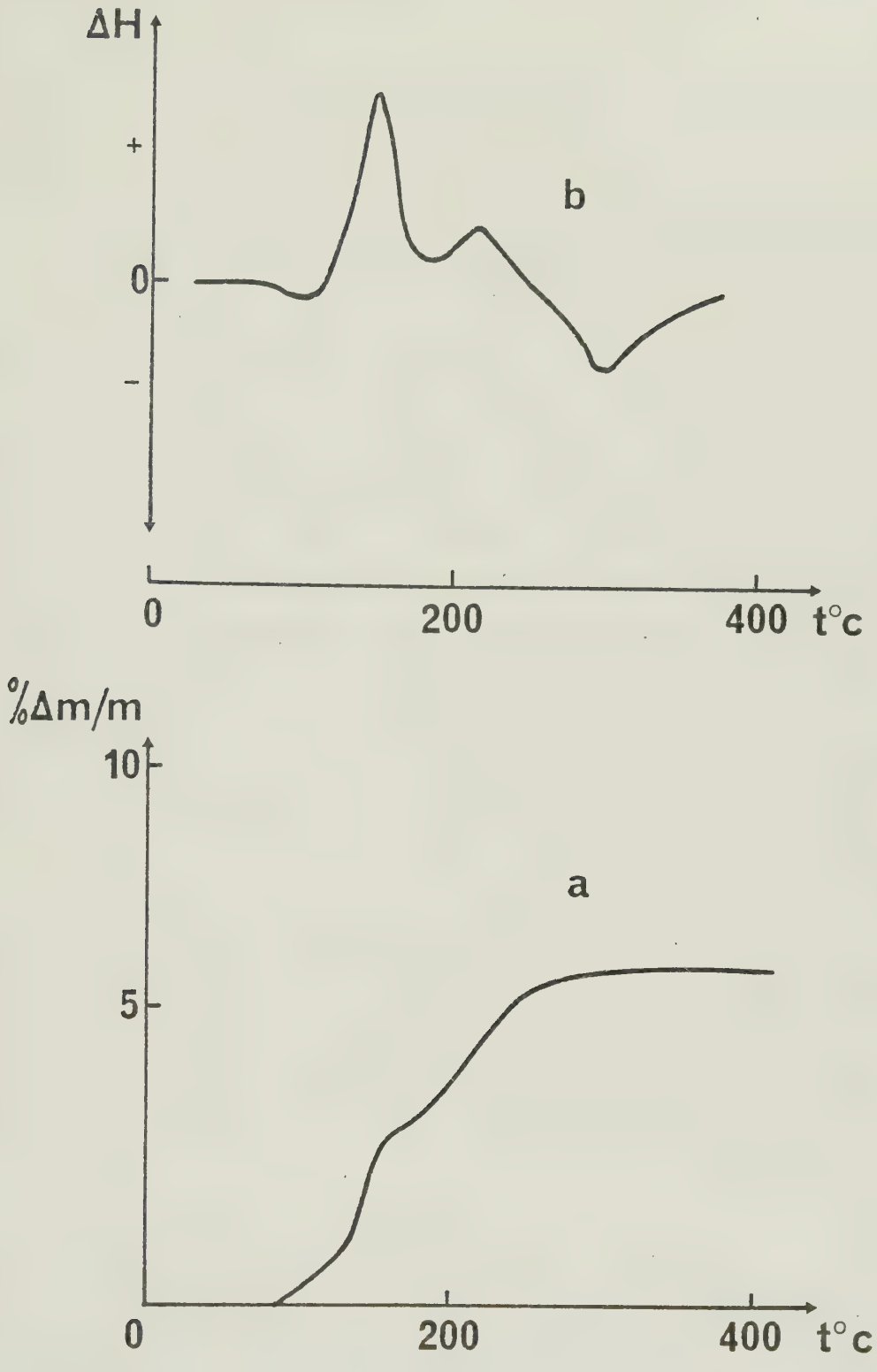


FIGURE 43

Etude thermique du xérogel séché sous pression réduite en présence de P_2O_5 jusqu'à poids constant de l'échantillon :

(a) A.T.G.

(b) A.T.D.

par le xérogel pendant le bref temps entre la sortie de l'échantillon du dessicateur et le début de l'analyse. Par ailleurs, il semble qu'il ne soit pas possible, même par séchage poussé sous vide, d'enlever l'eau de solvatation fortement liée (~ 2,6 %).

On retrouve sur les courbes d'analyse thermique différentielle (fig. 43 - b) les deux départs d'eau observés en A.T.G. Ils se manifestent par deux phénomènes endothermiques successifs : un pic intense qui n'est pas dédoublé, dont le maximum se situe vers 147°C et qui correspond sans doute à de l'eau faiblement liée par adsorption. Un deuxième pic faible et large se situe vers 214°C et qui est attribué à de l'eau fortement liée. Le pic exothermique correspondant à la cristallisation de l'oxyde amorphe apparaît enfin à 298°C. La cristallisation de l'échantillon est vérifiée par diffraction des rayons X.

La perte totale de 5,6 % du poids de l'échantillon correspond à 0,3 mole d'eau par vanadium. Ce taux d'hydratation a été bien confirmé par le titrage de l'oxyde, dans les mêmes conditions de préparation. Cela correspond à une formule du xérogel voisine de V_2O_5,0,6 H_2O.

On peut donc résumer par le tableau 13 les résultats de l'analyse thermogravimétrique obtenus sur les xérogels de l'oxyde de vanadium V_2O_5 amorphe, préparés à partir des gels séchés à température ambiante et pression atmosphérique.

TABLEAU 13

	Xérogel séché à température ambiante		Xérogel hydraté sous tension de vapeur d'eau saturante		Xérogel séché sous pression réduite en présence de P_2O_5	
	A.T.G.	A.T.D.	A.T.G.	A.T.D.	A.T.G.	A.T.D.
H_2O faiblement liée	11,6 %	114°C et 151°C endothermiques	30,4 %	114°C et 160°C endothermiques	3,0 %	147°C endothermique
perte totale en poids	14,3 %	222°C endothermique	32,9 %	220°C endothermique	5,6 %	214°C endothermique
cristallisation		308°C exothermique		293°C exothermique		298°C exothermique
moles H_2O par moles V_2O_5	1,6		5,0		0,6	

Notons qu'on retrouve dans tous les cas la même quantité d'eau fortement liée qui est toujours pratiquement la même. Elle est de l'ordre de 2,5 % de la masse de l'échantillon. On déduit donc que le mode de séchage des xérogels, provenant des gels obtenus par polymérisation, influe uniquement sur la proportion de l'eau faiblement liée.

IV - REMISE EN SOLUTION DU XEROGEL

Les xérogels, finement broyés, obtenus par séchage des solutions d'acides polyvanadiques préparées à basse température ou à température ambiante, se dissolvent rapidement dans l'eau en donnant une solution limpide de caractère acide (pH$\sim$2,5). La couleur de la solution dépend de sa concentration. Elle est jaune pour $C < 10^{-2}$ mol/l, orangée pour $C \sim 2.10^{-2}$ mol/l et rouge pour

$C > 3.10^{-2}$ mol/l. Pour des concentrations supérieures à 0,1 mol/l on obtient des gels plus ou moins visqueux selon la concentration de la solution. La solubilité complète du xérogel dans l'eau est liée au caractère amorphe du matériau, car l'oxyde V_2O_5 cristallisé reste absolument insoluble dans l'eau.

Les solutions obtenues par dissolution du xérogel, ont des propriétés identiques quel que soit l'acide polyvanadique initial (préparé à température ambiante ou à basse température) qui a servi à l'obtention du xérogel. Ces solutions ont des propriétés (taux d'espèces polymères et d'espèces associées,viscosité...) voisines de celles des solutions d'acides polyvanadiques préparées à température ambiante.

D'autre part, les solutions obtenues par dissolution du V_2O_5 amorphe, préparé par hypertrempe (61) (62) (63) ou par trempe dans l'eau (6), ont des propriétés très voisines des sols obtenus par la dissolution du xérogel préparé à partir des acides polyvanadiques. Néanmoins, contrairement à ce dernier, ces solutions contiennent souvent un résidu insoluble constitué en partie d'oxyde V_2O_5 cristallisé, dû au mode de préparation de V_2O_5 amorphe.

1 - Action des bases sur les solutions

Le titrage protométrique rapide d'une solution de concentration voisine de 0,1 mol/l, préparée par dissolution du xérogel, met en évidence les deux points équivalents retrouvés sur les solutions initiales. Au cours du vieillissement de ces solutions, les

courbes de titrage ne sont pratiquement pas modifiées. Elles sont indépendantes de la température de préparation de l'acide polyvanadique initial utilisé pour obtenir le xérogel (tableau 14).

TABLEAU 14

t°C de préparation de l'acide polyvanadique		50°C	<0°C	20°C		
séchage de l'acide polyvanadique		sous vide à 30°C	sous vide à 30°C	sous vide à 30°C	à t° ambiante	H.P. (*) séchés à l'air
C en mol/l de la solution du xérogel		$9,87.10^{-2}$	$9,89.10^{-2}$	$1,04.10^{-1}$	$9,75.10^{-2}$	$1,02.10^{-1}$
H^+/V dès la dissolution du xérogel	pH 4,5	0,186	0,186	0,186	0,188	0,187
	pH 10,5	1,86	1,84	1,86	1,87	1,87
H^+/V à $t = \infty$ après dissolution	pH 4,5	0,188	0,187	0,187	0,188	0,187
	pH 10,5	1,86	1,85	1,87	1,88	1,87

(*) H.P. : représente les hauts polymères récupérés après une centrifugation préparative de l'acide polyvanadique à 15000 tours/minute ; ceux-ci sont ensuite séchés à température ambiante.

Une floculation plus ou moins importante apparaît vers pH 5 selon la concentration du sol avant le titrage. Celle-ci est attribuée à la neutralisation des charges libres du polyion. Le floculat disparaît complètement vers pH 10,5. La forme des courbes de titrage protométrique rapide et les différentes espèces formées au cours de la neutralisation, sont identiques à celles obtenues avec un acide polyvanadique préparé par échange d'ions, évolué à température ambiante.

2 - Propriétés spectrales des solutions

Les spectres U.V. - visible des solutions du xérogel présentent les trois maximums trouvés sur les solutions d'acides polyvanadiques : à $\lambda = 381$ nm, $\lambda = 268$ nm et $\lambda = 192$ nm $\pm$ 1 nm. Dans les heures qui suivent la dissolution du xérogel, l'absorption de la solution augmente, en raison de la réorganisation des espèces en solution. Au delà de 48 heures, les spectres de ces solutions ne se modifient pratiquement plus. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire, au terme de l'évolution de ces solutions, sont voisines de ceux obtenus avec les solutions d'acides polyvanadiques évoluées à température ambiante et ayant une même concentration (tableau 15).

TABLEAU 15

$C \sim 10^{-1}$ mol/l (différentes préparations)	$\lambda = 381$ nm	$\lambda = 268$ nm	$\lambda = 192$ nm
ε^* dès la dissolution	3400 - 3800	6300 - 6700	7900 - 8300
ε^* au terme de l'évolution	4300 - 4700	7600 - 8000	8850 - 9250

* déterminés par rapport à la concentration en vanadium total.

3 - Taux de vanadium IV dans les solutions du xérogel

On a remarqué que le fait de sécher les solutions d'acides polyvanadiques pour obtenir le xérogel, provoque une réduction partielle de V(V) en V(IV), conduisant donc à augmenter le taux de

V(IV) dans le xérogel (tableau 16). Les dosages du V(IV) et V_{total} ont été effectués après la redissolution du xérogel dans l'eau.

TABLEAU 16

t°C de préparation de l'acide polyvanadique	% V(IV)/V_{total} dans l'acide polyvanadique	Mode de séchage de l'acide polyvanadique	% V(IV)/V_{total} dans les solutions du xérogel
50°C	0,46 %	évaporé sous vide à 30°C	1,08 %
<0°C	0,35 %	évaporé sous vide à 30°C	1,02 %
20°C	0,39 %	évaporé sous vide à 30°C	1,04 %
20°C	0,39 %	évaporé sous vide à 100°C	1,05 %
20°C	0,39 %	H.P. (*) séchés à l'air	1,12 %
20°C	0,39 %	gel étalé, séché à t° ambiante	1,90 %

(*) H.P. : représente les hauts polymères récupérés après une centrifugation préparative de l'acide polyvanadique à 15000 tours/minute durant une heure.

On remarque que le fait de sécher un gel étalé d'acide polyvanadique à température ambiante, augmente nettement le taux de V(IV) contenu dans le xérogel obtenu.

Par ailleurs, le fait de resécher les solutions du xérogel et de les redissoudre à nouveau, fait augmenter une deuxième fois le taux de V(IV) dans la solution, d'une quantité du même ordre que lors du premier séchage.

V - ETUDE DES XEROGELS ET SOLS D'ACIDES POLYVANADIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette étude est réalisée soit à l'aide d'un générateur Philips PW 1008 équipé d'une chambre Debye Scherrer de 114 mm de diamètre, en utilisant la raie K_α du cuivre ; soit à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips (radiation Cu K_α , $\lambda = 1,5405$ Å).

Les xérogels broyés sont amorphes aux rayons X. Par contre, les diagrammes de diffraction des rayons X, obtenus avec les sols d'acides polyvanadiques, préparés à température ambiante, sont constitués d'anneaux relativement larges (halos extrêmement flous) qui indiquent une phase peu ordonnée. L'allure du diagramme dépend du mode d'orientation du gel étudié. Ainsi il est possible, si le gel est orienté ou si le xérogel n'est pas broyé, d'observer des raies correspondant à un ordre monodimensionnel entre les fibres de V_2O_5 (65). Les sols polyvanadiques préparés à basse température présentent une différence importante. Des mesures de diffraction électronique indiquent qu'ils sont totalement amorphes quel que soit le type d'échantillonnage.

VI - CONCLUSION

Les xérogels obtenus sont identiques quelle que soit la température de préparation de l'acide polyvanadique dont ils sont issus. Ces xérogels s'hydratent facilement. Ils contiennent une quantité d'eau faiblement liée adsorbée sur l'échantillon, dont sa teneur est fonction de l'environnement ambiant. D'autre part il existe une eau plus fortement liée, dont la proportion est indépendante du mode de préparation de l'échantillon.

*
* *

CHAPITRE VI

ENRICHISSEMENT DES SOLUTIONS EN V (IV) COMPOSES A VALENCES MIXTES.

La présence de traces de V(IV) dans les solutions d'acides polyvanadiques confère aux polymères des propriétés semi-conductrices. Ces composés à valences mixtes peuvent être obtenus en couches minces homogènes, d'où leur utilisation comme films antistatiques (67).

Afin d'améliorer les propriétés semi-conductrices de ces composés et pour mieux connaître le processus de transfert électronique, nos travaux se sont orientés vers la préparation des solutions d'acides polyvanadiques solubles, enrichies en V(IV), si possible stables.

L'âge des solutions d'acides polyvanadiques au moment de l'enrichissement en V(IV) conditionne la nature et la solubilité des composés obtenus. La réduction douce de V(V) sur l'édifice polymérisé

conduit à des hauts polymères solubles dans lesquels quelques centres métalliques seront réduits à l'état de V(IV).

I - COMPOSES A VALENCES MIXTES INSOLUBLES

1 - A partir de l'acide vanadique récent

L'enrichissement des solutions d'acides vanadiques fraîchement préparées en ions V(IV) peut s'effectuer en ajoutant des ions vanadyle, sous forme de $VOSO_4$ de faible concentration (10^{-3} mol/l). Si le taux V(IV)/V(V) est inférieur à 0,5 % , l'évolution de la solution est accélérée par rapport à un acide non enrichi. Celle-ci, au terme de l'évolution, présente les mêmes propriétés déjà obtenues sur l'acide polyvanadique (spectre U.V. - visible, titrage protométrique ...), avec naturellement un taux plus élevé en V(IV) proportionnel à la quantité ajoutée de VO^{2+}.

Par contre, si des ions V(IV) sont introduits en quantités plus importantes dans l'acide vanadique fraîchement préparé, on obtient rapidement (en quelques minutes) un composé vert sombre insoluble. La formation de ce composé se poursuit pendant quelques jours voire quelques semaines, mais en plus faible quantité. L'analyse des précipités montre que, quel que soit le rapport initial de la solution (V(IV)/V(V)), le composé insoluble a toujours la même composition V(IV)/V(V) = 0,25.

La proportion du composé qui précipite est reliée au rapport initial V(IV)/V(V). La composition de la solution surnageante est représentée par la figure 44. La majeure partie de l'acide vanadique

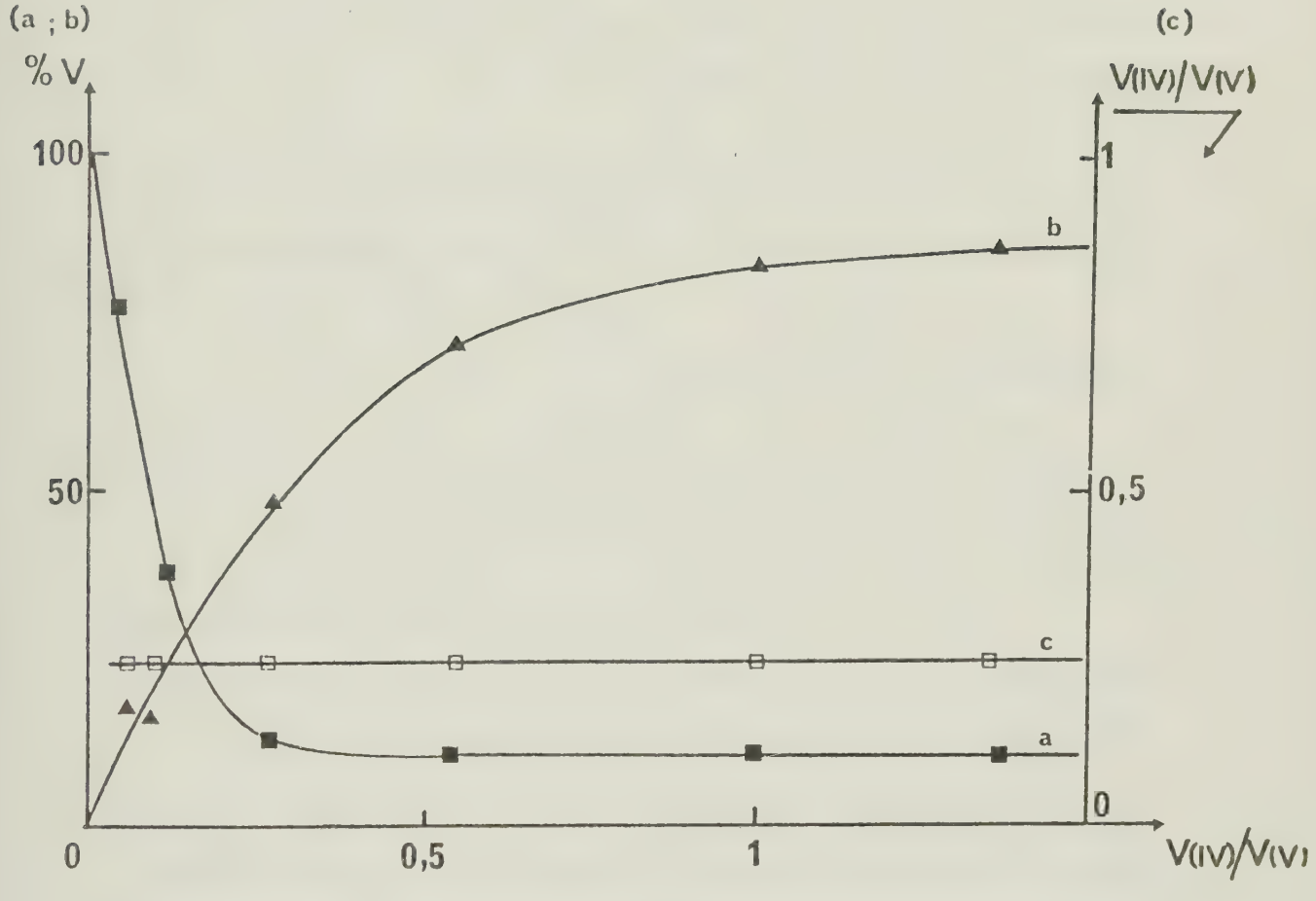


FIGURE 44

Composition du système $[VO^{2+}$ - acide décavanadique] à l'équilibre en fonction du rapport V(IV)/V(V) initial :

(a) % V(V) dans la solution surnageante.

(b) % V(IV) dans la solution surnageante.

(c) Composition du précipité vert sombre.

a donc été insolubilisée par l'addition d'ions VO^{2+}. On peut alors se poser la question de savoir si l'acide décavanadique, constituant essentiel des solutions d'acides vanadiques fraîchement préparées, n'a pas précipité sous forme de sel de vanadyle. Différentes expériences s'opposent à cette hypothèse :

(i) Le décavanadate de vanadyle dans les mêmes conditions de concentration est soluble. Les concentrations respectives des ions VO^{2+} et décavanadate dans la solution surnageante ne satisfont pas à un équilibre de solubilité.

(ii) Le spectre IR et le diffractogramme des composés insolubles sont totalement différents des spectres du décavanadate.

Les ions VO^{2+} réagissent donc sur l'acide vanadique récent pour donner un nouveau composé insoluble, formé à partir de la solution. Ce composé est voisin de ceux décrits par Théobald : $V_2O_{4,8}$,3,5 H_2O (même composition, même diffractogramme X)(59)(68).Cette phase hydratée est stable à température ambiante. Les composés insolubles, obtenus par addition d'ions VO^{2+} aux solutions d'acides vanadiques fraîchement préparées, peuvent alors être caractérisés comme ayant la formule brute : $V_2O_{4,8}$,x H_2O. La quantité de ce composé qui précipite est reliée directement au rapport V(IV)/V(V) initial.

Des composés identiques peuvent être obtenus par réduction partielle des ions V(V). Cela peut s'effectuer par l'addition d'un réducteur (alcool éthylique, acétone, mercure, hydrazine...) à des

solutions d'acides vanadiques fraîchement préparées. D'autre part, la réduction électrochimique partielle des solutions récentes d'acides vanadiques, donne une solution verte qui précipite dans l'heure qui suit la réduction. Le composé insoluble résultant est identique à celui obtenu par l'addition d'ions VO^{2+} à une solution d'acide vanadique récent. Par contre, nous n'avons jamais pu obtenir des composés mixtes solubles par réduction de l'acide vanadique fraîchement préparé.

Quelques composés organiques, tel l'alcool polyvinylique, pourtant réducteur, se combinent à l'acide vanadique récent, pour former un nouveau composé sans réduction notable des ions V(V). En outre, l'acide vanadique ne se polymérise pas ultérieurement, même après plusieurs mois.

2 - A partir de l'acide polyvanadique évolué

L'addition de traces d'ions VO^{2+} ($V(IV)/V(V) < 2$ %) aux sols évolués ($C \sim 5.10^{-2}$ mol/l) ne provoque pas de modification des sols. Par contre, si des ions VO^{2+} sont introduits en plus grande quantité à ces polymères très condensés, cela conduit à la floculation immédiate de ces espèces. Les ions VO^{2+} jouent ici le rôle de cation et provoquent une diminution de la charge effective du polyanion, entraînant ainsi la floculation des espèces de la même façon qu'un cation alcalin ou alcalino-terreux. Le solide obtenu peut être considéré comme étant le sel de vanadyle du polyacide vanadique.

II - HYDROSOLS ET GELS VANADIQUES A VALENCES MIXTES

1 - Préparation et condition d'obtention des hydrosols et gels

Les sols d'acides polyvanadiques évolués peuvent être réduits, sans dégradation notable et sans aucune floculation, par action douce de réactifs organiques en faible concentration. Différents réducteurs ont été utilisés tels l'alcool éthylique, l'acétone, la N-vinyle-2-pyrrolidone, l'alcool polyvinylique. Dans tous les cas, la réduction est lente et n'est pratiquement terminée qu'au bout de 30 jours. La bonne reproductibilité des résultats obtenus avec l'alcool polyvinylique nous a conduit, dans un premier temps, à étudier plus particulièrement les polymères à valences mixtes obtenus avec ce réducteur. Celui-ci permet d'obtenir des solutions brun vert ayant un taux de V(IV) assez considérable sans rupture notable des chaînes de l'édifice polymérisé.

A des sols d'acides polyvanadiques évolués à température ambiante (ou après décongélation pour ceux évolués à basse température), on incorpore des quantités convenablement choisies d'alcool polyvinylique 0,2 mol/l (le taux d'hydrolyse de l'alcool polyvinylique utilisé est de 89,25 % (Rhodoviol)).

Au terme de la réduction des sols (C $\sim$ 0,1 mol/l), le rapport $V(IV)/V_{total}$ dépend linéairement du taux d'alcool polyvinylique ajouté (fig. 45 - a) jusqu'au rapport $alcool/V_{total}$ voisin de 0,5. On obtient

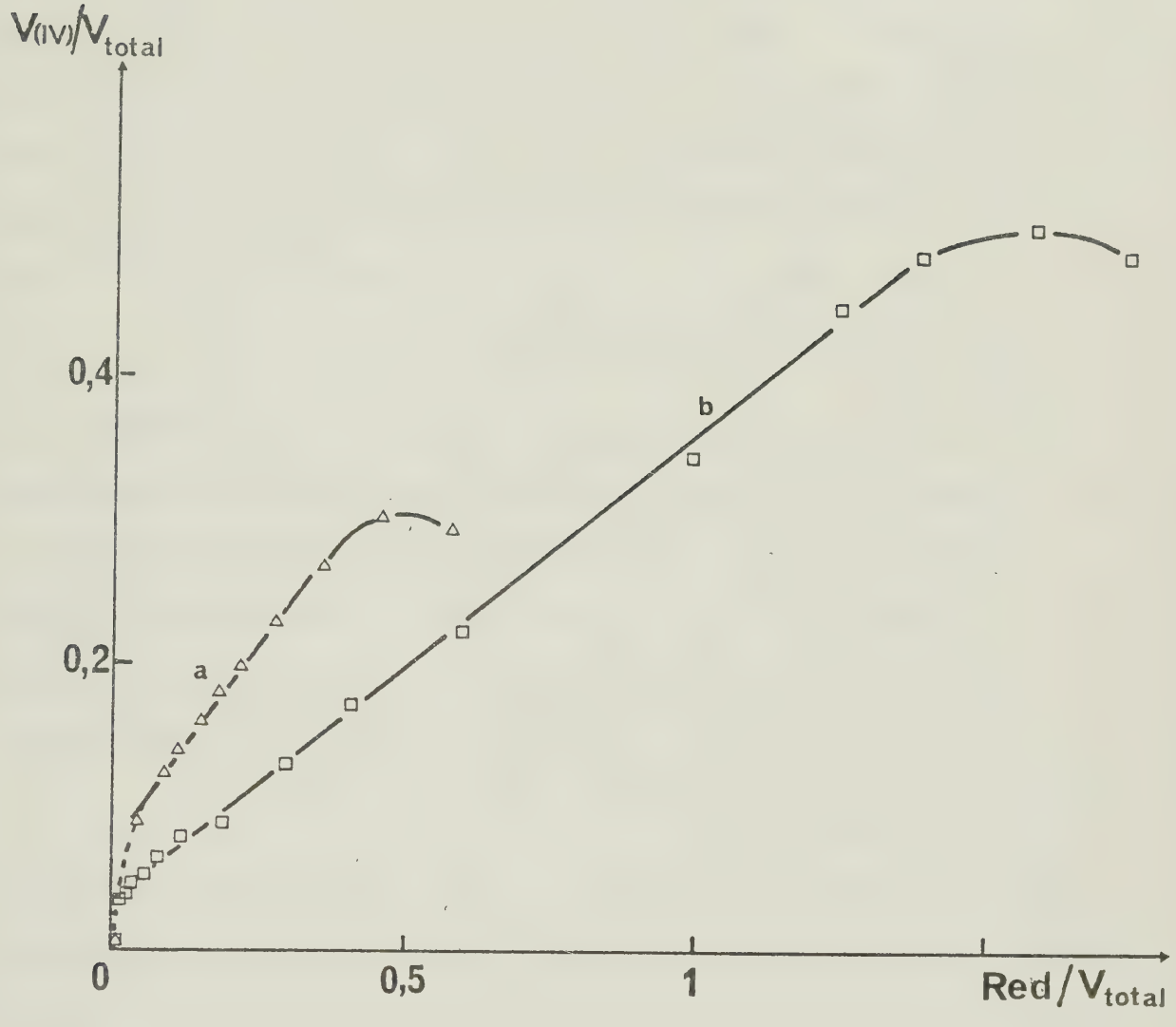


FIGURE 45

Variation de la proportion de vanadium réduit en fonction de la proportion du réducteur ajouté (exprimée en moles de réducteur par moles de V_{total}) :

(a) solutions d'acides polyvanadiques évoluées à température ambiante.

(b) solutions d'acides polyvanadiques évoluées à basse température.

alors un sol homogène ayant un taux $V(IV)/V_{total}$ voisin de 30 % pour un acide évolué à température ambiante. Au delà de cette limite, le taux de V(IV) formé croît moins vite que le taux d'alcool polyvinylique ajouté. Les mélanges sont alors gélifiés. Le gel est très sensible aux actions mécaniques et peut être facilement cassé de manière irréversible en donnant deux phases. Le sol est beaucoup plus riche en V(IV) que le floculat.

Si l'acide polyvanadique utilisé a été préparé à basse température, le taux de V(IV) dépend linéairement du taux d'alcool ajouté jusqu'à une valeur de ce dernier plus élevée ($alcool/V_{total} \sim 1,5$). On obtient alors un sol homogène ayant un rapport $V(IV)/V_{total}$ dans le polymère voisin de 50 % (fig. 45 - b). Au delà de cette proportion d'alcool polyvinylique, le système est gélifié comme pour un acide polyvanadique initial préparé à température ambiante.

La réduction brusque de l'acide polyvanadique (par l'hydrazine ou le mercure) conduit à la floculation immédiate du système. Les acides polyvanadiques réduits par l'alcool polyvinylique sont par contre comme "protégés". Ainsi l'addition de mercure flocule instantanément un acide polyvanadique évolué non réduit et est sans effet sur un acide partiellement réduit par l'alcool polyvanadique.

2 - Propriétés des composés à valences mixtes

A - Charge des espèces et titrage rapide des sols

L'électrophorèse sur papier (électrolyte support : tampon formique à pH 2,5) des sols polyvanadiques différemment réduits,

met en évidence deux taches migrant vers le pôle positif donc caractéristiques d'anions. La tache qui migre le plus vite est jaune clair et sa vitesse de migration ne dépend guère du taux de réduction du polymère. La tache qui migre le moins est vert sombre. Bien qu'elle migre très peu, son déplacement est d'autant plus net que le taux de réduction est élevé.

Les courbes de titrage protométrique rapide de ces composés présentent deux points équivalents, identiques à ceux obtenus lors du titrage de l'acide polyvanadique non réduit. Le nombre de protons titrés rapidement à pH 4,5 augmente quand la teneur du polymère en V(IV) croît (fig. 46).

Les ions alcalins ou alcalino-terreux floculent instantanément les hauts polymères. L'analyse du floculat indique que sa teneur en ions alcalins ou alcalino-terreux est égale au nombre de protons titrés rapidement à pH 4,5. Cette valeur peut donc être considérée comme étant la charge de ces polyanions vanadiques, qui augmente donc avec la teneur en ions V(IV) dans le polymère. A masse molaire égale, l'augmentation de la charge peut expliquer l'augmentation de la mobilité électrophorétique des espèces polymères réduites.

Le nombre élevé de protons titrés rapidement à pH 10,5, est interprété, comme dans le cas des sols d'acides polyvanadiques non réduits, par un phénomène cinétique. Au cours du titrage rapide, le polymère se transforme, après l'annulation des charges, en métavanadate labile sans qu'une quantité appréciable de décavanadate inerte n'ait le temps de se former. Les polymères, réduits partiellement,

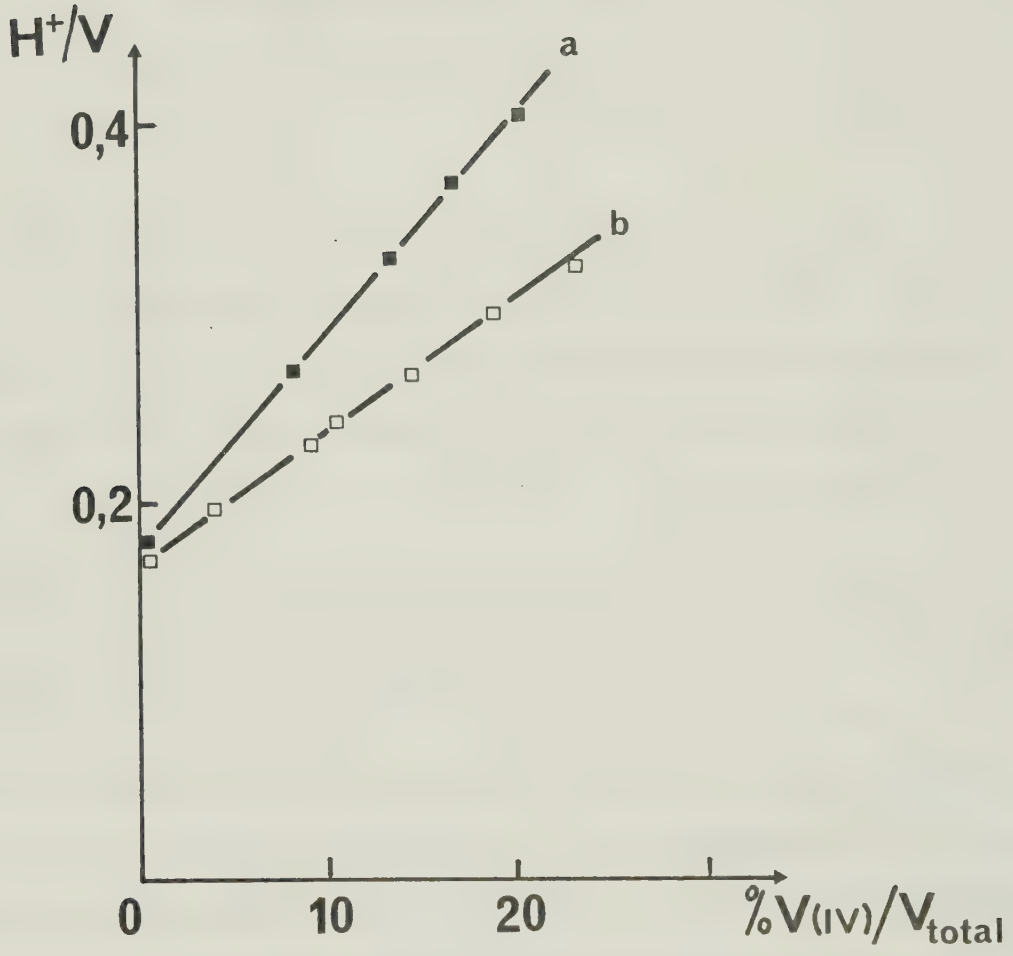


FIGURE 46

Variation du nombre de protons titrés rapidement à pH 4,5 en fonction de la proportion de V(IV) dans les sols :

(a) acides polyvanadiques évolués à température ambiante, réduits par l'alcool polyvinylique, (V) = $8,8.10^{-2}$ mol/l.

(b) acides polyvanadiques évolués à basse température, réduits par l'alcool polyvinylique. (V) = $8,3.10^{-2}$ mol/l.

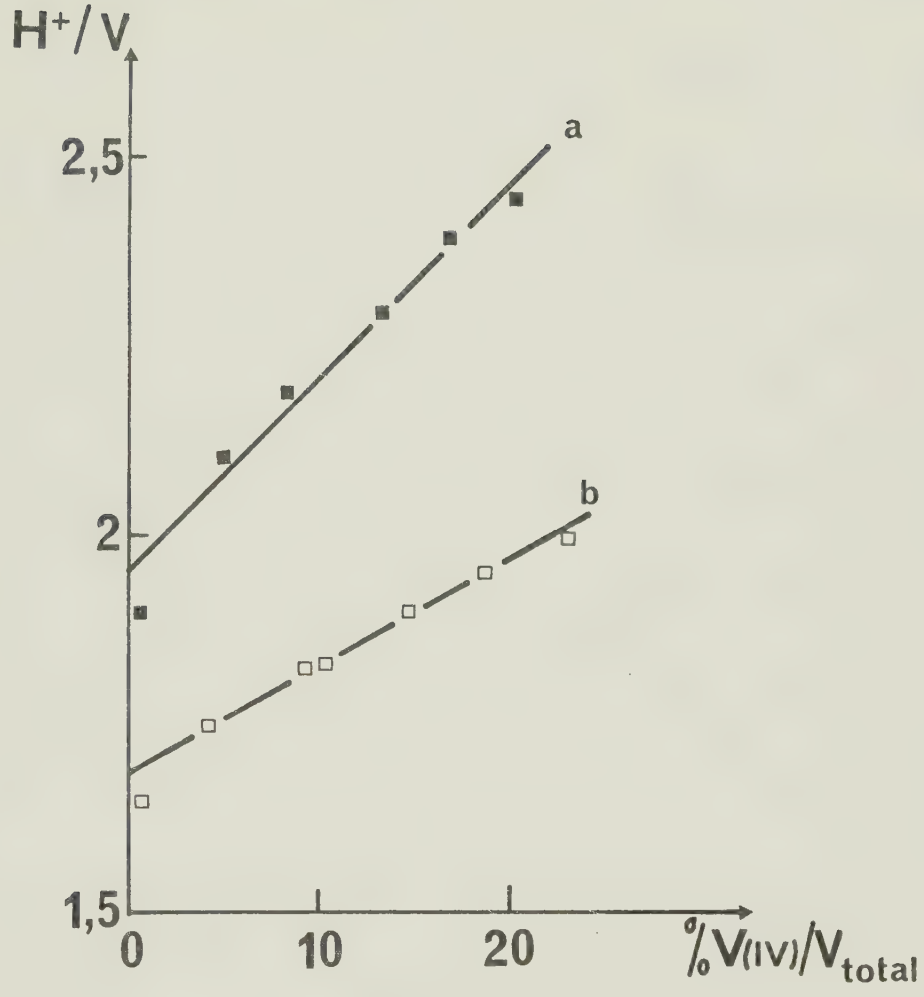


FIGURE 47

Variation du nombre de protons titrés rapidement à pH 10,5 en fonction de la proportion de V(IV) dans les sols :

(a) acides polyvanadiques évolués à température ambiante, réduits par l'alcool polyvinylique, (V) = $8,8.10^{-2}$ mol/l.

(b) acides polyvanadiques évolués à basse température, réduits par l'alcool polyvinylique, (V) = $8,3.10^{-2}$ mol/l.

sont alors dégradés et les ions vanadyle sont simultanément libérés puis hydrolysés, ce qui explique l'augmentation du nombre de protons titrés à pH 10,5 avec le taux de réduction du polymère (fig. 47).

B - Propriétés spectrales des hydrosols

La figure 48 représente les spectres optiques d'un acide évolué.partiellement réduit (V_{total} égal à $7{,}35.10^{-2}$ mol/l, $V(IV)/V_{total}$ égal à 14 %). Comme il sera discuté au chapitre VII, les maximums situés à 381, 268 et 192 nm (26200, 37300 et 52000 cm^{-1}) sont attribués à des transferts de charge, correspondant au passage d'un électron de l'orbitale π de l'oxygène vers les niveaux d du vanadium. Les bandes situées à 645, 704 et 781 nm (15500, 14200 et 12800 cm^{-1}) sont attribuées à des transitions d-d. Les deux maximums situés dans le proche infrarouge à 1410 et 1520 nm (7100 et 6600 cm^{-1}) sont dus aux transferts d'intervalence entre ions V(IV) et ions V(V).

L'intensité des transferts d'intervalence (coefficient d'absorption molaire ramené à 1 V_{total}), ne dépend que du rapport $V(IV)/V_{total}$ dans le polymère quel que soit le mode de réduction du polymère . Elle est donc un moyen de mesure du taux de V(IV). L'intensité du transfert d'intervalence croît linéairement avec le rapport $V(IV)/V_{total}$ tant que celui-ci est inférieur à 25 % pour les solutions où l'acide polyvanadique utilisé a été préparé à température ambiante (fig. 49). Ce rapport est voisin de 50 % pour les solutions où l'acide a été préparé à basse température (fig. 50).

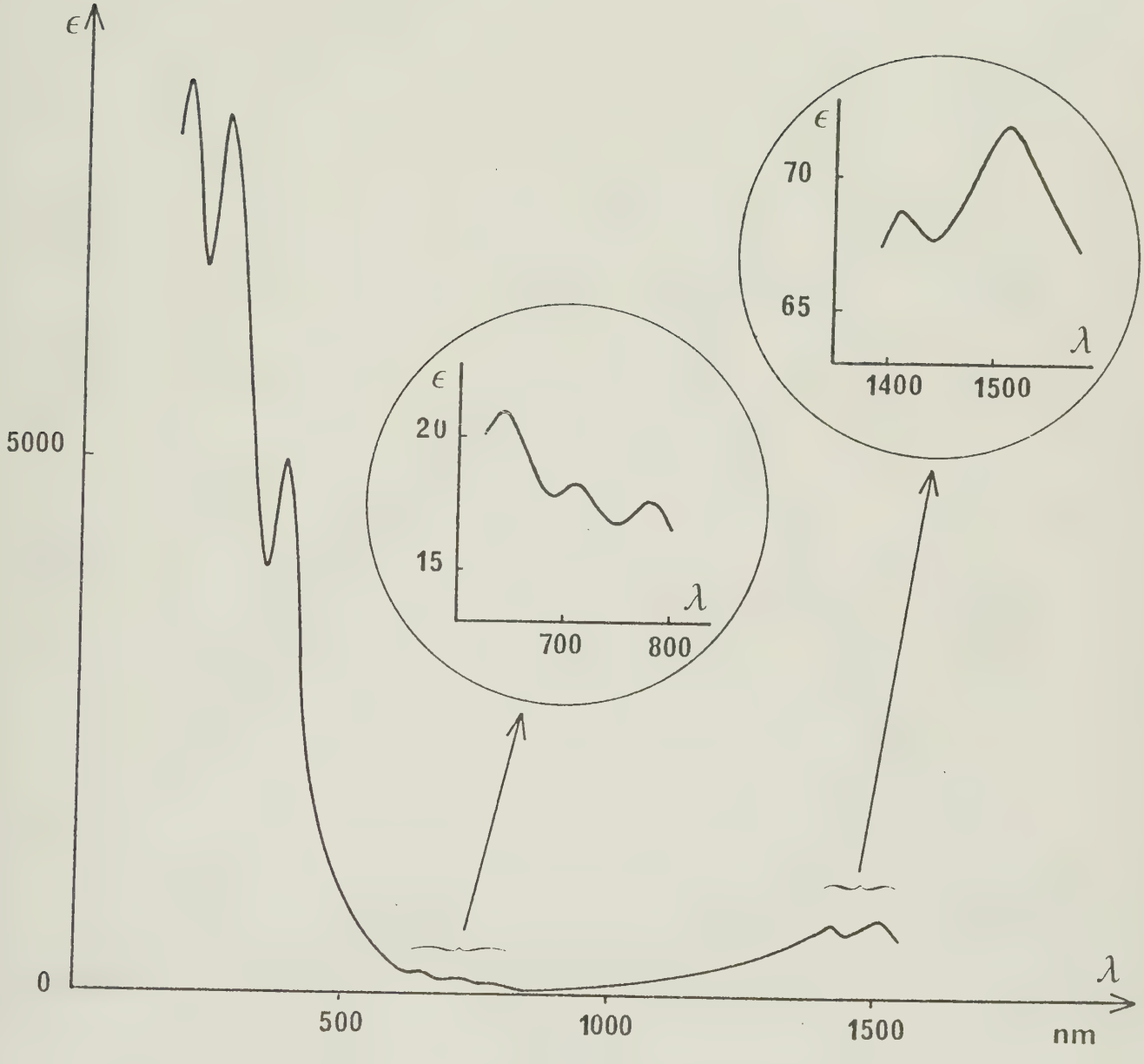


FIGURE 48

Spectres optiques des solutions d'acides polyvanadiques.
ε est exprimé par rapport à la concentration de V_{total} :
$(V)_{total} = 7,35.10^{-2}$ mol/l ; $V(IV)/V_{total} = 14$ %.

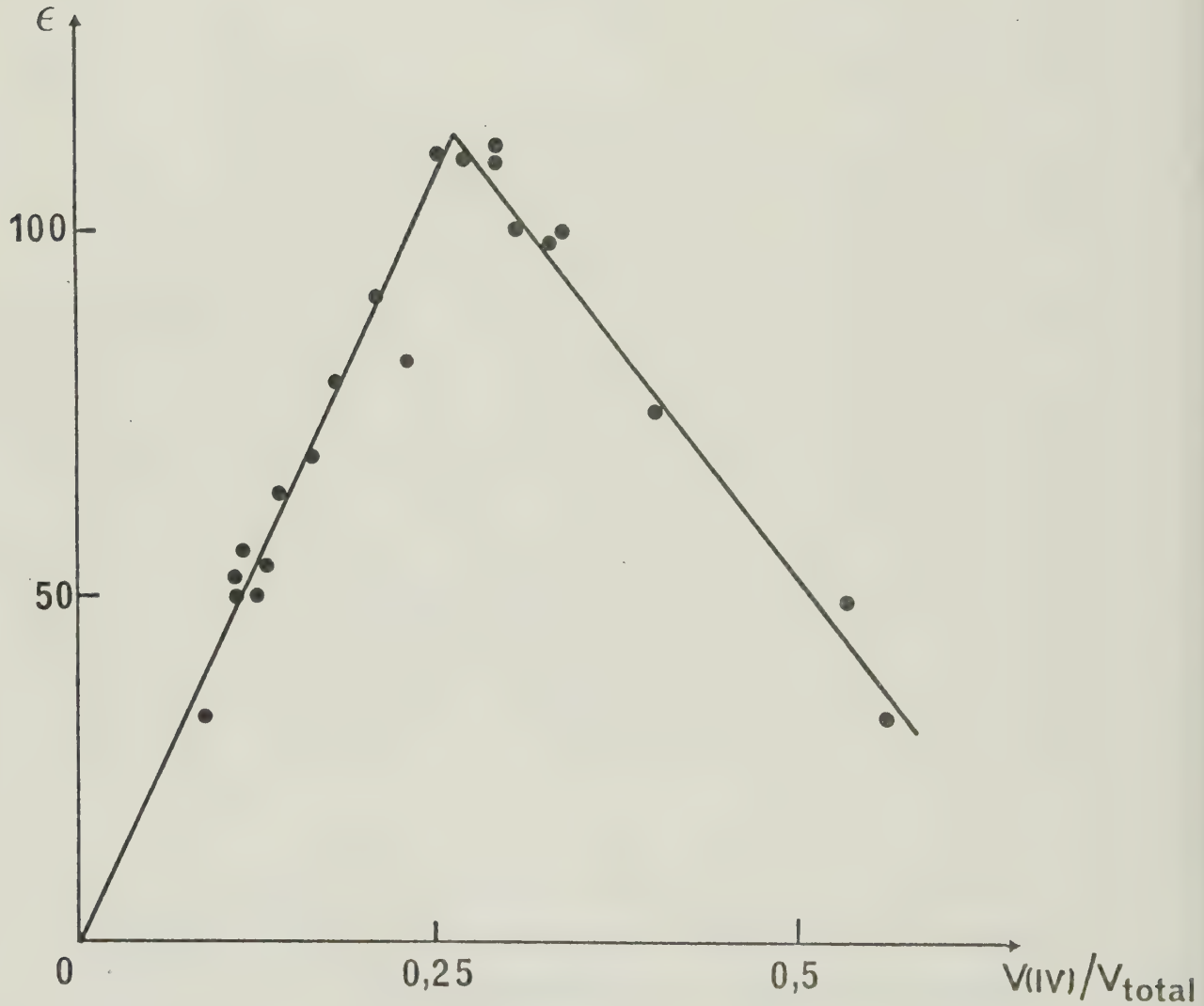


FIGURE 49

Variation du coefficient d'absorption molaire ε à λ = 1520 nm, exprimé par rapport à la concentration totale en vanadium, en fonction du rapport $V(IV)/V_{total}$:

Cas des sols évolués à température ambiante.

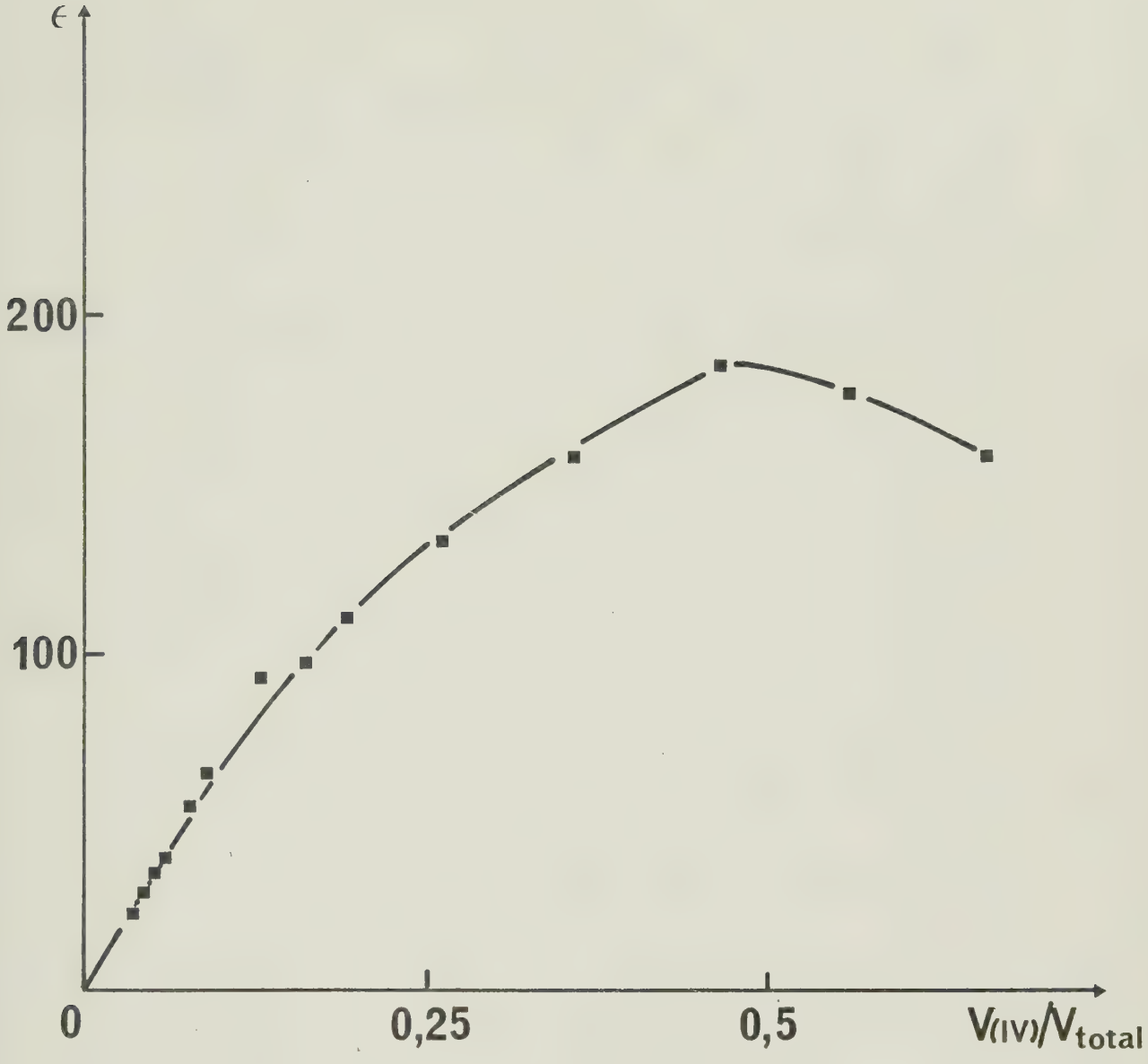


FIGURE 50

Variation du coefficient d'absorption molaire ε à λ = 1520 nm, exprimé par rapport à la concentration totale en vanadium, en fonction du rapport $V(IV)/V_{total}$:

Cas des sols évolués à basse température.

Au delà de ces seuils de réduction, l'intensité du transfert diminue quand le rapport $V(IV)/V_{total}$ augmente. Les composés obtenus sont alors "fragiles" et nous avons attribué leur fragilité à un commencement de rupture des chaînes. Dans ce cas, une partie des ions V(IV) peut servir à gélifier le système, donc une fraction des ions V(IV) n'est pas tenue par les chaînes du polymère. Ainsi, dans la teneur en V(IV), on prend en compte un nombre d'ions V(IV) de nature différente. Le rapport réel en V(IV) dans le polymère est donc inférieur à celui déterminé par titrage chimique. La valeur expérimentale du rapport $V(IV)/V_{total}$ pour laquelle l'intensité du transfert d'intervalence est maximum, est donc conditionnée par deux facteurs directement liés :

- la teneur en V(IV) de l'ensemble du sol est différente de celle des espèces polymères;

- la longueur des chaînes diminue (rupture des chaînes).

C - Fractionnement des solutions

Le fractionnement par centrifugation préparative (à 15000 tours/minute durant une heure) des solutions d'acides polyvanadiques évoluées à température ambiante, faiblement réduits ($V(IV)/V_{total} < 25$ %), permet de relier la masse des espèces à la teneur des ions V(IV) dans les solutions (fig. 51 - a). Les espèces les plus légères, en faibles quantités (~ 5 %), sont très riches en V(IV) (fig. 51 - b). Par contre le taux de V(IV) est plus faible et pratiquement constant dans toutes les autres fractions.

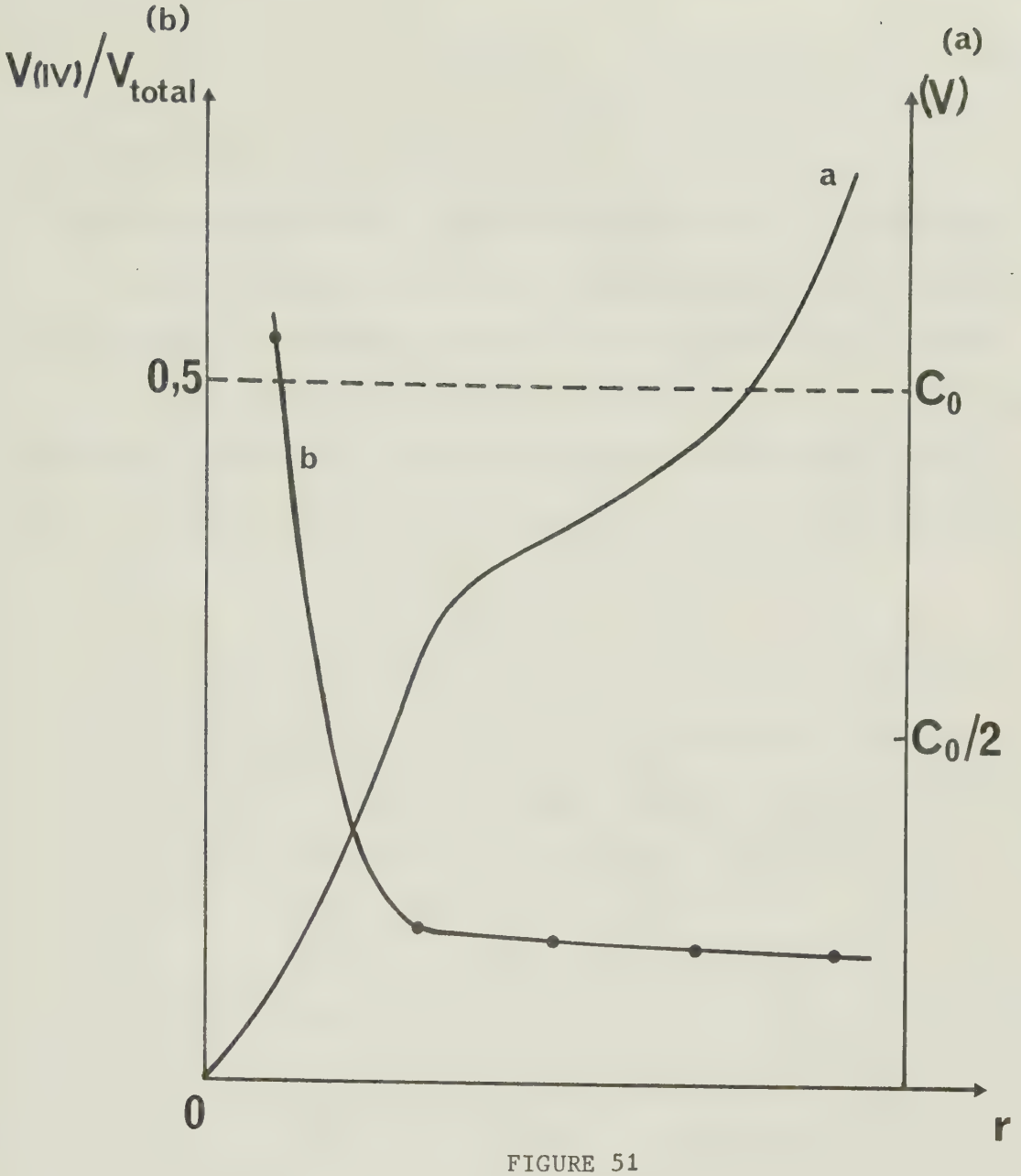


FIGURE 51

Analyse du contenu du tube de centrifugation après une centrifugation préparative durant 1 heure à 15000 tours/minute d'un sol d'acide polyvanadique partiellement réduit.

($V_{total} = 7{,}35.10^{-2}$ mol/l ; $V(IV)/V_{total} = 13$ %) :

(a) forme du gradient de concentration.

(b) composition des espèces $V(IV)/V_{total}$.

(r : distance à l'axe de rotation).

D - Condensation des espèces

L'étude est menée par ultracentrifugation analytique en mesurant la vitesse de sédimentation. Pour des sols non gélifiés, à concentration donnée, le coefficient de sédimentation apparent des espèces réduites hautement condensées ne dépend pratiquement pas du taux de réduction. Il est sensiblement égal à la moitié du coefficient de sédimentation des mêmes espèces non réduites (tableau 17).

TABLEAU 17

$V(IV)/V_{total}$ ($V_{total} = 7,35.10^{-2}$ mol/l)	S(svedberg)
0,42% (acide non réduit)	203
12,4 %	106
14,0 %	109
17,7 %	112
25,2 %	116

Le coefficient de sédimentation est également indépendant du réducteur utilisé. Avec le N-vinyle-2-pyrrolidone comme réducteur et pour des sols de concentration totale en vanadium égale à $7,5.10^{-2}$ mol/l, le coefficient de sédimentation est voisin de 110 svedberg pour des rapports $V(IV)/V_{total}$ qui varient entre 10 et 30 % (au delà de ce taux les solutions se gélifient).

Les espèces qui sédimentent sous le pic sont relativement homogènes, comme le montre la répartition des coefficients de sédimentation d'une solution de concentration totale en vanadium égale à $7,35.10^{-2}$ mol/l, ayant un rapport $V(IV)/V_{total} = 14\ \%$. (fig. 52). Néanmoins, les échantillons fortement dilués en présence de lithium (10^{-2} mol/l additionné juste avant la centrifugation), contiennent une faible proportion d'espèces très rapides ($S_{app} > 1000$ svedberg), provenant vraisemblablement d'associations causées par l'électrolyte ajouté. Les coefficients de sédimentation des autres espèces sont peu modifiés par la présence de Li^+.

Aux grandes concentrations, les valeurs des coefficients de sédimentation sont plus faibles que celles obtenues avec les sols d'acides polyvanadiques non réduits. Cependant l'allule générale de la variation du coefficient de sédimentation apparent avec la concentration est la même (fig. 53).

Pour des solutions de l'ordre de 0,1 mol/l en vanadium, au cours de la centrifugation, il arrive que le pic semble se dédoubler lorsque la frontière de sédimentation dépasse la moitié de la longueur de la cellule. La valeur du coefficient de sédimentation apparent (S_{app}) diminue alors sensiblement avec le temps de centrifugation, donc avec la distance du pic à l'axe de rotation. D'autre part S_{app}, pour le même échantillon, diminue quand la vitesse de rotation augmente. Cela est d'autant plus net que la solution est

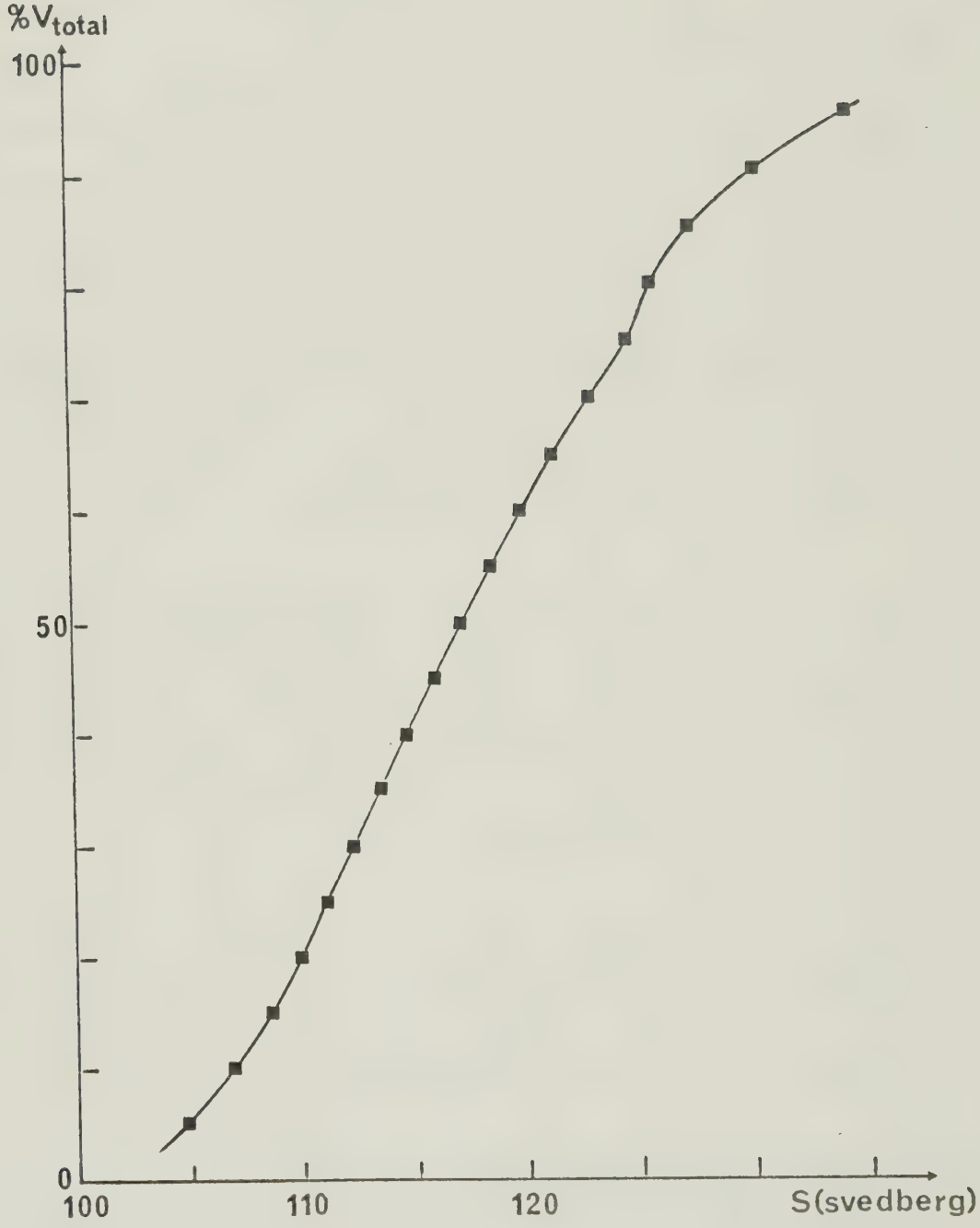


FIGURE 52

Distribution des coefficients de sédimentation apparents d'un sol d'acide polyvanadique réduit :

$$V(IV)/V_{total} = 17,7\ \% \quad ; \quad (V)_{total} = 7,35.10^{-2}\ \text{mol/l.}$$

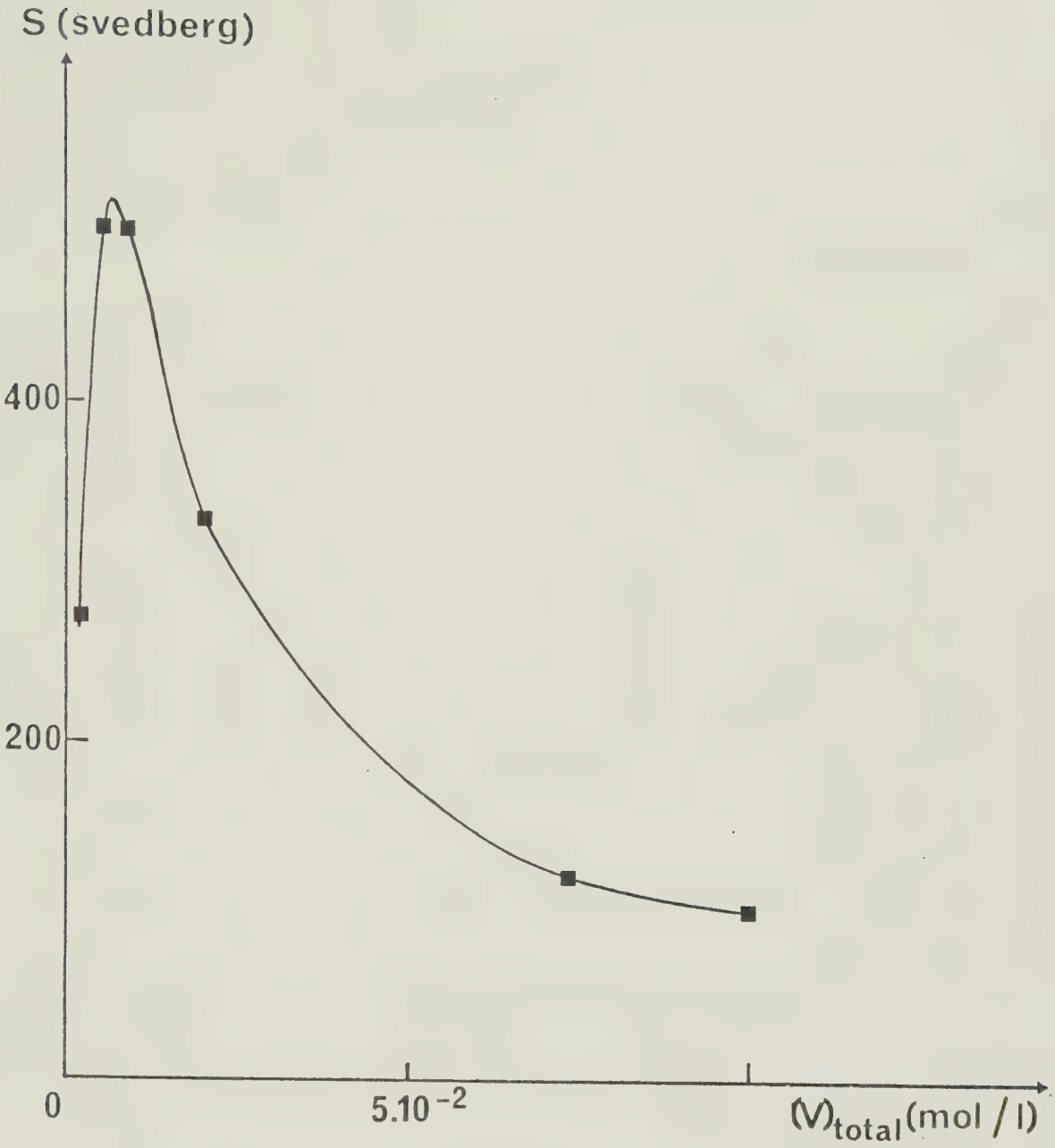


FIGURE 53

Variation du coefficient de sédimentation apparent des acides polyvanadiques réduits en fonction de la concentration totale en vanadium :

$$(V(IV)/V_{total} \sim 10\ \%)$$

diluée. On peut interpréter ces résultats par l'existence d'équilibres d'associations - dissociations rapides (37 à 40) qui sont influencés par les variations de la pression dans la cellule de centrifugation.

En effet, selon le deuxième principe de la thermodynamique, la constante d'équilibre d'une réaction de condensation dépend de la pression P et de la variation du volume molaire ΔV selon la relation :

$$\left(\frac{\delta \text{Log } K}{\delta P}\right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \qquad (44)$$

avec K : constante d'équilibre entre les espèces ; R : constante des gaz parfaits ; T : la température absolue.

En intégrant la relation (44) on a :

$$\text{Log } K - \text{Log } K_o = - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_o) \qquad (45)$$

Par ailleurs, si des interactions rapides entre les espèces ont lieu en chaque point de la cellule de centrifugation, on a alors un équilibre chimique.

D'autre part, la pression hydrostatique P dans la cellule, à la distance r de l'axe de rotation, est égale à :

$$P = P_o + \rho \frac{\omega^2}{2} (r^2 - r_o^2) \qquad (46)$$

avec P_o : pression au ménisque de la cellule ($\sim$1 atm.) qui est située à la distance r_o de l'axe de rotation ; r_o et r représentent

respectivement les distances de l'axe de rotation au ménisque et à un point quelconque de la cellule ; ρ : masse volumique de la solution ; ω : vitesse angulaire. En combinant les relations (45) et (46) on obtient :

$$\text{Log } K = \text{Log } K_o - \frac{\Delta V}{2\,RT}\,\rho\,\omega^2\,(r^2 - r_o^2) \qquad (47)$$

Si $\Delta V \neq 0$, K est donc différent de K_o si r est différent de r_o. Si $\Delta V > 0$, K diminue quand r ou ω augmente. La concentration d'espèces associées et la masse molaire moyenne diminuent donc quand la vitesse de rotation augmente, ou à vitesse constante au fur et à mesure de la migration dans la cellule (r augmente). Ainsi, durant les associations dans la cellule de centrifugation, le volume molaire doit augmenter pour expliquer la variation du coefficient de sédimentation apparent avec la pression P.

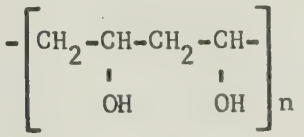
Il faut bien entendu ajouter à ces variations, celles dues au déplacement de l'équilibre avec la concentration, et la dépendance du coefficient de sédimentation apparent avec la variation de la concentration totale en vanadium. Ainsi aux fortes concentrations, l'équilibre étant déplacé vers les hauts polymères, la vitesse de sédimentation est alors gouvernée par l'effet hydrodynamique (viscosité, activité) (37) (39) (40) et S_{app} décroît avec la concentration.

III - PROCESSUS DE FORMATION DES ESPECES A VALENCES MIXTES

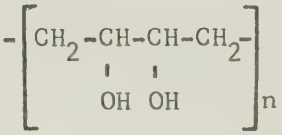
Les ions vanadyles VO^{2+} n'ont pas le même comportement envers les solutions d'acides vanadiques polymérisés (hautement condensées)

ou celles fraîchement préparées (acides décavanadiques). Les premieres floculent en présence d'ions VO^{2+} sans aucun changement dans la structure du polyanion. Par contre, l'acide vanadique récent réagit avec les ions VO^{2+} pour former un nouveau composé insoluble de formule $V_2O_{4,8} \cdot x\ H_2O$. Selon Théobald (59), cette espèce est stable à la température ambiante. Il est donc étonnant que ce composé ne puisse être obtenu en ajoutant de l'alcool polyvinylique à l'acide vanadique fraîchement préparé.

En effet, l'alcool polyvinylique peut agir comme agent réducteur. Il est alors oxydé en un mélange d'acides oxalique et succinique (69). Ceci pourrait d'ailleurs être interprété comme la preuve de l'existence dans ses solutions d'un mélange de deux types d'espèces :



I



II

Cependant pour réduire l'espèce vanadique, l'alcool polyvinylique doit former avec ce dernier un complexe intermédiaire rapprochant les deux partenaires en vue d'un transfert électronique. Deux cas peuvent alors se présenter. Si le complexe intermédiaire est peu stable, il n'a qu'une durée de vie limitée, et le processus d'oxydation peut se poursuivre normalement jusqu'à un certain taux en V(IV). C'est ce qui se produit lorsque l'acide polyvanadique est âgé, donc hautement condensé. Par contre, avec l'acide vanadique fraîchement préparé (acide décavanadique), l'alcool polyvanadique forme

probablement un complexe plus stable, de sorte que la réaction s'arrête à ce stade : il n'y a plus de réduction ni de polymérisation de l'acide vanadique.

Par ailleurs, l'alcool polyvinylique ne se fixe pratiquement pas sur le polymère vanadique. Le dosage du carbone par micro-analyse indique que les hauts polymères isolés par centrifugation ne contiennent pas de carbone, donc pas de composé organique réducteur (alcool polyvinylique ou son produit d'oxydation).

La réduction des polymères par des agents comme l'alcool polyvinylique, la N-vinyle-2-pyrrolidone, l'alcool éthylique ..., a l'avantage d'être suffisamment lente pour se faire sans rupture des chaînes du polymère, donc la réduction se fait vraisemblablement à la superficie de la particule. Quand le taux de réduction devient important, on peut arriver à réduire des atomes du coeur de la chaîne du polymère. Des ruptures de chaînes peuvent alors avoir lieu libérant même des ions VO^{2+}. Ceux-ci neutralisent les charges du polyion permettant ainsi de former un gel, mais à la différence de celui formé par addition de VO^{2+} au polymère, il ne flocule pas, car la rupture des chaînes et la neutralisation des charges électrostatiques sont lentes et simultanées. Par contre, une action mécanique (agitation) permet de casser le gel et de le faire floculer. Cette interprétation est compatible avec les résultats de R.P.E. obtenus sur les gels (chapitre VII). En effet on ne distingue qu'un seul type d'ions V(IV). Ils sont donc forcément à la surface du polymère.

Le taux d'espèces peu condensées dans les solutions préparées à partir de l'acide polyvanadique évolué à température ambiante est faible. Il est du même ordre que celui existant dans les sols polyvanadiques non réduits. Par contre ce sont elles qui ont le plus fort taux de V(IV) (voir fig. 51). Comme les espèces faiblement condensées sont plus difficilement réduites, les espèces riches en V(IV) ne proviennent donc pas de la réduction des espèces faiblement condensées des solutions non réduites. On peut donc penser que lorsque les hauts polymères $(Vn)_m$ sont réduits, quelques atomes de vanadium, de l'extérieur de la chaîne, peuvent être relachés $(V)_{Z_{red}}$ par des ruptures de la chaîne au cours de la réduction, conduisant ainsi à une diminution de la masse molaire des hauts polymères. Le rapport des ions V(IV) dans les espèces faiblement condensées est élevé parce qu'ils proviennent de la région de la chaîne où la réduction a lieu . Puisque la masse molaire des hauts polymères $(V_n)_m$ diminue, les espèces peu condensées non réduites (V_{10}) et (V_n) se polymérisent alors au fur et à mesure que la réduction diminue le taux des hauts polymères. Les espèces réduites $(V)_{Z_{red}}$ remplacent ainsi les espèces faiblement condensées non réduites. A l'équilibre, on parvient finalement, à des proportions d'espèces ayant des masses différentes entre elles et voisines de celles du départ. On peut schématiser le mécanisme des équilibres successifs comme suit :

$$\underbrace{V_{10} \Longleftrightarrow V_n \Longleftrightarrow (V_n)_m}_{\text{(processus de condensation)}} \xrightarrow{\text{réduction}} (V_{n'})_{m'_{red}} + V_{Z_{red}}$$

Par ailleurs, la différence entre la structure des espèces préparées à partir d'un acide polyvanadique évolué à température ambiante et celle des espèces préparées à partir d'un acide évolué à basse température, peut expliquer la différence de stabilité de ces composés vis à vis de la gélification. En effet, les particules préparées à basse température ne semblant pas linéaires, la réduction des ions V(IV) à la surface du polymère peut se produire sans rupture de l'édifice, donc sans libération de contre-ion provoquant la gélification du système.

IV - CONCLUSION

Le comportement des ions VO^{2+} vis à vis des sols d'acides polyvanadiques dépend essentiellement de l'âge de ces derniers. Le sous oxyde insoluble $V_2O_{4,8}, x\ H_2O$ est obtenu à partir des sols jeunes, alors que les sols âgés sont floculés sous forme de "sels" de vanadyle.

La réduction des espèces associées est effectuée sans rupture de chaînes par de l'alcool polyvinylique, tant que la proportion de celui-ci est inférieure à 30 %. L'intensité du transfert d'intervalence observé à 1520 nm est alors linéairement dépendante du taux de V(IV) dans le polymère. Pour les proportions en alcool polyvanadique supérieures, la réduction plus poussée des espèces associées provoque des ruptures partielles de chaînes, conduisant à la formation de petites entités très riches en V(IV) qui gélifient le système si celui-ci est maintenu au repos. L'agitation du gel provoque la floculation irréversible du système.

*
* *

CHAPITRE VII

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES SOLUTIONS D'ACIDES POLYVADADIQUES.

La présence de traces de V(IV) possédant un électron célibataire ($3\,d^1$) confère aux sols d'acides polyvanadiques, préparés par échange sur résine, des propriétés paramagnétiques nous permettant de les étudier par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Les composés à valences mixtes obtenus confèrent à ce matériau des propriétés semi-conductrices et optiques liées aux transferts d'intervalence V(IV) - V(V).

Parallèlement à la spectroscopie électronique, la R.P.E. permet de donner des informations sur la coordination du vanadium et la délocalisation de l'électron célibataire, donc de déterminer la symétrie du site dans lequel se trouvent les atomes.

I - SPECTROSCOPIE OPTIQUE ET ATTRIBUTION DES BANDES

L'attribution des bandes, relatives aux spectres électroniques des sols d'acides polyvanadiques ((V) = 0,1 mol/l) préparés à température ambiante ou à basse température, a été réalisée en s'appuyant sur les résultats publiés par J. Ballhausen et H. Gray (70) pour l'ion vanadyle hydraté $VO(H_2O)_5^{2+}$.

1 - Transferts d'intervalence

Les spectres électroniques des gels d'acides polyvanadiques présentent deux maximums voisins dans le domaine du proche infrarouge. L'énergie de ces transferts est constante quel que soit le taux de V(IV) amené par réduction. Ils se situent à 1410 et 1520 nm $\pm$ 5 nm, soit 7100 et 6600 cm^{-1} (fig. 54). Ces bandes n'apparaissent pas dans le spectre de $VO(H_2O)_5^{2+}$. Elles correspondent à des transferts d'intervalence, c'est à dire à des sauts électroniques entre V(IV) et V(V). Vraisemblablement ces deux bandes du spectre sont dues à deux sites de transferts, provenant des sauts électroniques à partir d'un site V(IV) vers des sites V(V) différemment solvatés, donc d'énergies potentielles différentes. L'énergie d'activation optique (énergie de transfert d'intervalence), déterminée à partir de ces spectres, est en moyenne voisine de 7000 cm^{-1}.
On verra plus loin que l'énergie d'activation thermique obéit à la prévision de Hush (71) : $E_{optique} \sim 4\ E_{thermique}$.

L'intensité de ces transferts d'intervalence croît linéairement avec le rapport $V(IV)/V_{total}$ atteignant une valeur maximum pour un rapport V(IV)/V(V) = 0,25 (voir chapitre VI). Signalons d'autre

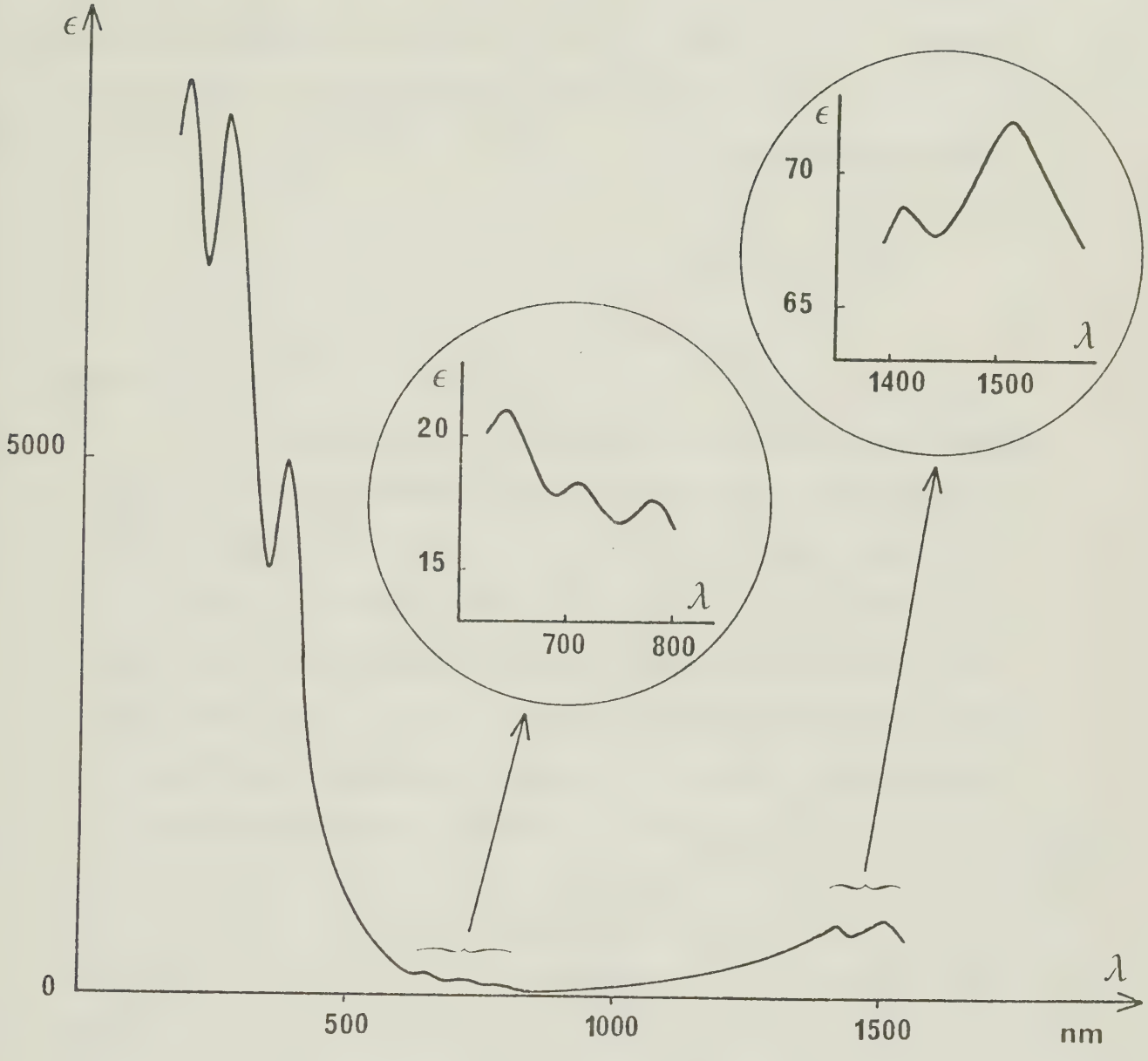


FIGURE 54

Spectres optiques des solutions d'acides polyvanadiques.
ε est exprimé par rapport à la concentration de V_{total} :
$(V)_{total} = 7{,}35.10^{-2}$ mol/l ; $V(IV)/V_{total} = 14$ %.

part que sous l'effet d'un rayonnement lumineux suffisamment énergétique (U.V.), on assiste à une modification de l'énergie de transfert, pouvant d'ailleurs présenter un certain hystérésis si l'irradiation est assez prolongée.

2 - Transitions d-d

Les spectres électroniques de ces solutions présentent dans le domaine du visible trois maximums très voisins, qui se retrouvent dans le spectre des ions vanadyles en solution aqueuse. Ils se situent à 645, à 704 et 781 nm $\pm$ 1 nm, soit 15500, 14200 et 12800 cm^{-1} (fig. 54). Comme pour les ions $VO(H_2O)_5^{2+}$, ces transitions de faible intensité sont attribuées aux transitions interdites d-d (70) (72) (73). Si on oxyde par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide tout le V(IV) dans ces solutions, on remarque, après avoir chassé l'excès d'H_2O_2, que ces trois bandes disparaissent complètement. Elles correspondent bien à des transferts d-d du vanadium IV.

Ces transitions étant interdites par les règles de sélection, leur intensité est donc extrêmement faible. Pour cette raison on n'a pas pu les identifier avec certitude sur les sols d'acides polyvanadiques ($V(IV)/V_{total} \sim 0,5$ %). Il a fallu pour pouvoir nettement les observer, considérer des gels où une réduction chimique plus poussée est effectuée sur le polymère (avec l'alcool polyvinylique par exemple (58)). L'énergie correspondant à ces transitions est alors indépendante du rapport $V(IV)/V_{total}$ dans le polymère.

L'intensité totale apparente de ces transitions est plus importante que celle attendue pour des ions VO^{2+} en solution aqueuse

Ces bandes sont localisées au pied de la bande de transition intense localisée vers 385 nm (26000 cm^{-1}). Si nous mesurons l'absorption provenant uniquement du V(IV) entre deux solutions ayant des concentrations différentes en V(IV), le coefficient d'absorption molaire calculé est alors proche de celui du VO^{2+} en solution aqueuse ($\varepsilon \sim 7$) et est indépendant du rapport V(IV)/V(V).

3 - Transferts de charge

Les spectres électroniques des sols d'acides polyvanadiques présentent trois maximums dans le domaine U.V. - visible se situant à 192, à 268 et 381 nm $\pm$ 1 nm, soit 52000, 37300 et 26200 cm^{-1} (fig. 54). On a pu attribuer ces bandes à des transferts de charge. Ce sont des transitions permises d'orbite et de spin donc très intenses ($\varepsilon \sim 4.10^3$ à 10^4). Elles sont dues au passage d'un électron des orbitales moléculaires liantes centrées sur l'oxygène, vers les orbitales moléculaires antiliantes centrées sur le vanadium (72)(73). Elles correspondent donc à la transition d'un électron de l'orbitale π de l'oxygène vers le champ de ligand d du V . L'intensité de la transition la plus énergétique (52000 cm^{-1}) dépend du taux de V(IV) existant dans le gel. Elle peut donc être reliée à une transition de transfert de charge vers les niveaux V(IV).

Néanmoins, il existe quelques contreverses à propos de la bande située vers 26200 cm^{-1} dans les composés du vanadium tétravalent. Ainsi,selon J. Ballhausen et H. Gray (70) elle correspond à une transition d-d, mais selon Selbin (72) (73) elle correspond plutôt à la première bande de transfert de charge. Dans le cas des

sols d'acides polyvanadiques, nos observations tendent à montrer qu'il s'agit d'un transfert de charge oxygène - vanadium (V).
En effet, le coefficient d'absorption molaire ε, exprimé par rapport à la concentration du V(IV), augmente quand la concentration en V(IV) diminue (ε tend vers une valeur infinie quand le taux de V(IV) tend vers zéro) (fig. 55 - b et 56 - b correspondant respectivement aux sols d'acides polyvanadiques évolués à température ambiante ou à basse température) ; tandis que le coefficient d'absorption molaire relié à la concentration du V(V) reste pratiquement constant quelle que soit la concentration en V(IV) (fig. 55 - a et fig. 56 - a). D'autre part , un autre indice favorable à l'attribution de la bande située à 26200 cm^{-1} à un transfert de charge, provient de l'oxydation du V(IV) dans la solution par H_2O_2. On remarque ainsi que la bande située à 26200 cm^{-1} subsiste tandis que celles situées entre 15500 et 12800 cm^{-1}, correspondant à des transferts d-d du V(IV) disparaîssent.

Le coefficient d'absorption molaire pour la transition à 37300 cm^{-1} obéit à la même loi et pour cette transition il est admis par tous les auteurs (70)(72)(73) qu'elle correspond à un transfert de charge.

Le tableau 18 résume toutes les transitions obtenues sur les sols des acides polyvanadiques.

Par ailleurs, on verra plus loin que l'étude spectroscopique va nous permettre de connaître la coordination du vanadium dans les gels des acides polyvanadiques.

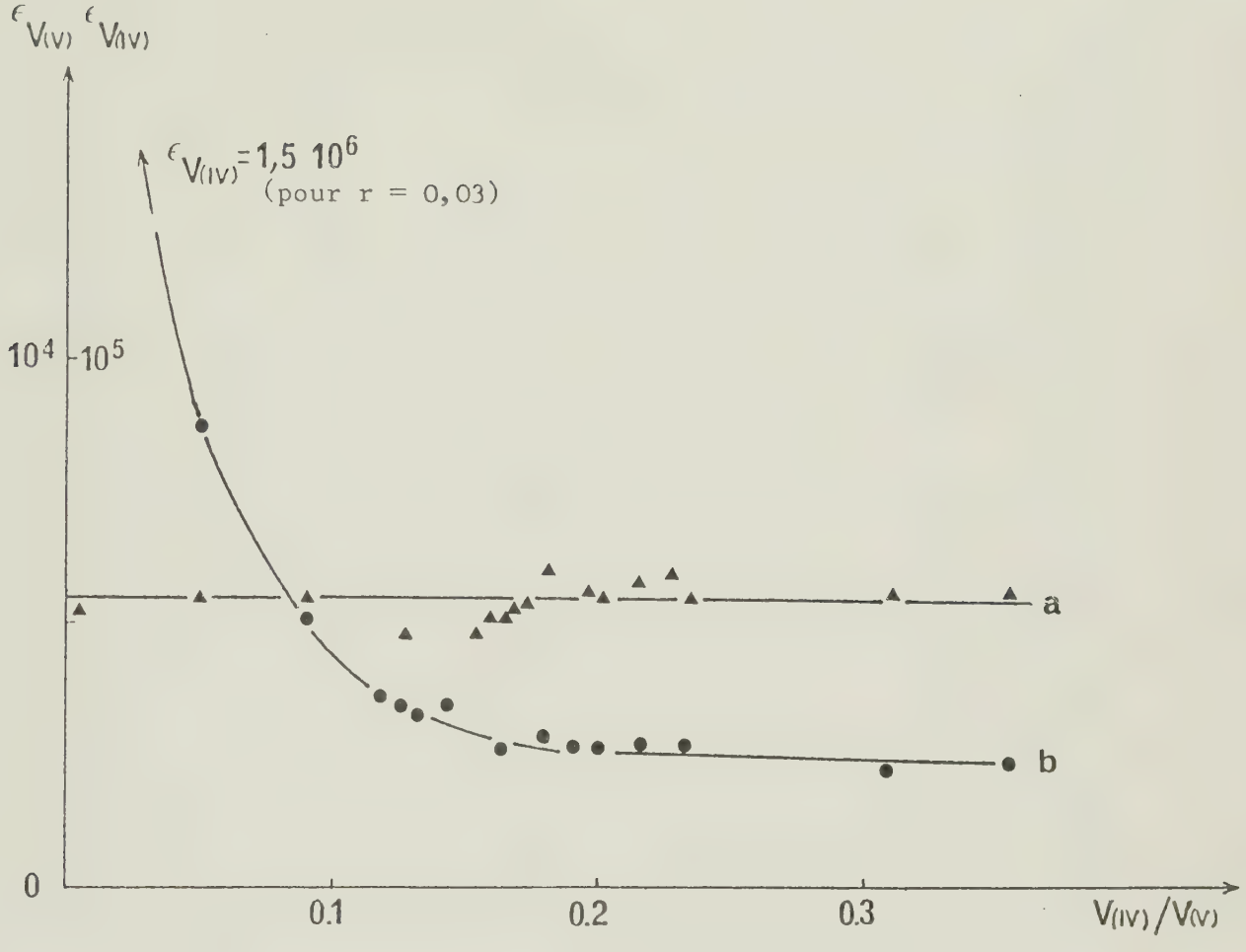


FIGURE 55

Absorption molaire de l'acide polyvanadique évolué à température ambiante en fonction du rapport V(IV)/V(V) :

(a) ε relié à la concentration de V(V) à λ = 381 nm

(b) ε relié à la concentration de V(IV) à λ = 381 nm.

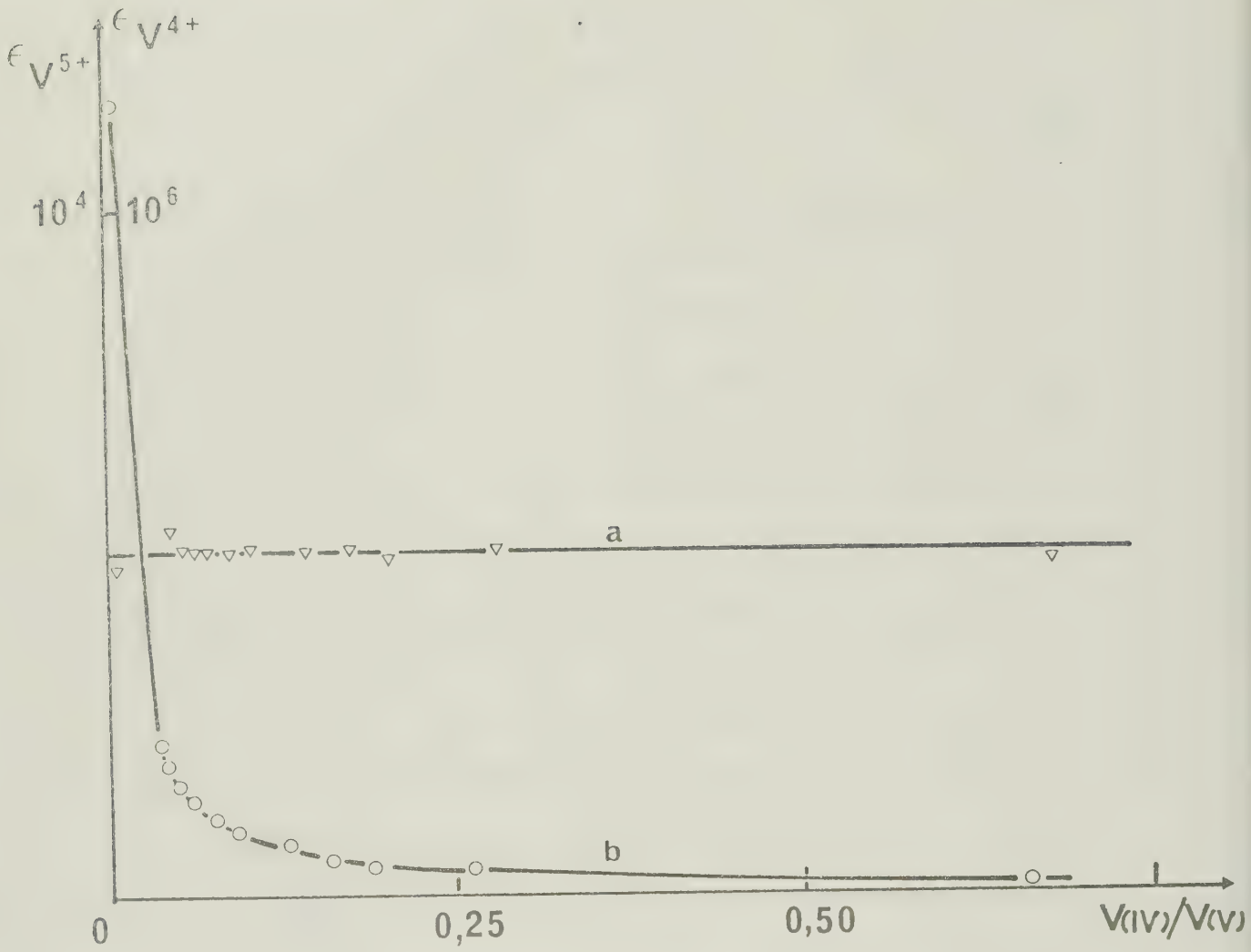


FIGURE 56

Absorption molaire de l'acide polyvanadique évolué à basse température en fonction du rapport V(IV)/V(V) :

(a) ε relié à la concentration de V(V) à $\lambda = 381$ nm.

(b) ε relié à la concentration de V(IV) à $\lambda = 381$ nm.

TABLEAU 18

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	λ (nm)	attribution des bandes	ε (*)
52000	192	transfert de charge $V(IV) \leftarrow O$	8500
37300	268	transfert de charge $V(V) \leftarrow O$	8250
26200	381	transfert de charge $V(V) \leftarrow O$	5000
15500	645	transfert d-d $a_1 \leftarrow b_2$	21
14200	704	transfert d-d $b_1 \leftarrow b_2$	18
12800	781	transfert d-d $e \leftarrow b_2$	17
7100	1410	transfert d'intervalence	69
6600	1520	transfert d'intervalence	72

(*) Les valeurs de ε mentionnées sont déterminées par rapport à la concentration en vanadium total d'une solution 0,1 mol/l, ayant un rapport $V(IV)/V_{total} = 0,14$ %.

II - MESURES DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La présence du vanadium à deux degrés d'oxydation différents, confère aux acides polyvanadiques des propriétés semi-conductrices de type n (74), dues à un processus de sauts activés thermiquement d'électrons non appariés 3 d^1, de sites V(IV) vers des sites V(V). La mobilité électronique est très faible car l'électron polarise le réseau localement autour de lui (75). Les porteurs de charges qui

se déplacent sont en effet des petits polarons (76), c'est à dire l'entité formée par l'électron célibataire accompagné de la polarisation qu'il induit dans son voisinage.

Les mesures de la conductivité en courant continu (48) ont été effectuées en déposant sur un support de verre un film de gel d'acide polyvanadique (C ~ 0,5 mol/l) évolué à température ambiante. Cette couche est ensuite maintenue à température ambiante pour se déshydrater. Elle forme après quelques heures une couche homogène assez dure, dont l'épaisseur est mesurée par les observations optiques des franges d'interférences. L'analyse chimique indique que le rapport $V(IV)/V_{total}$ contenu dans l'échantillon déshydraté étudié est voisin de 1 %. Des électrodes d'or sont évaporées dans une géométrie coplanaire à la surface de la couche. Les connections externes sont faites avec de l'argent engagé dans une résine époxy (H 20 E Epotek). Les mesures de la résistance sont effectuées au moyen d'une source de courant : 225 Keithley et d'un électromètre 616 Keithley. L'échantillon est situé dans un cryostat dans lequel la température est maintenue constante par un courant d'azote.

La figure 57 montre la variation de la conductivité d'une telle couche en fonction de la température. La valeur de la conductivité à 300 K est $\sigma = 0,6\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Celle-ci est très élevée quand elle est comparée à celles des films minces de V_2O_5 amorphe ($\sigma = 10^{-4} - 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) (77), ou même à celle de V_2O_5 cristallisé ($\sigma \sim 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) (76) (78). D'autre part, ces résultats sont voisins de ceux déjà connus pour les gels obtenus en

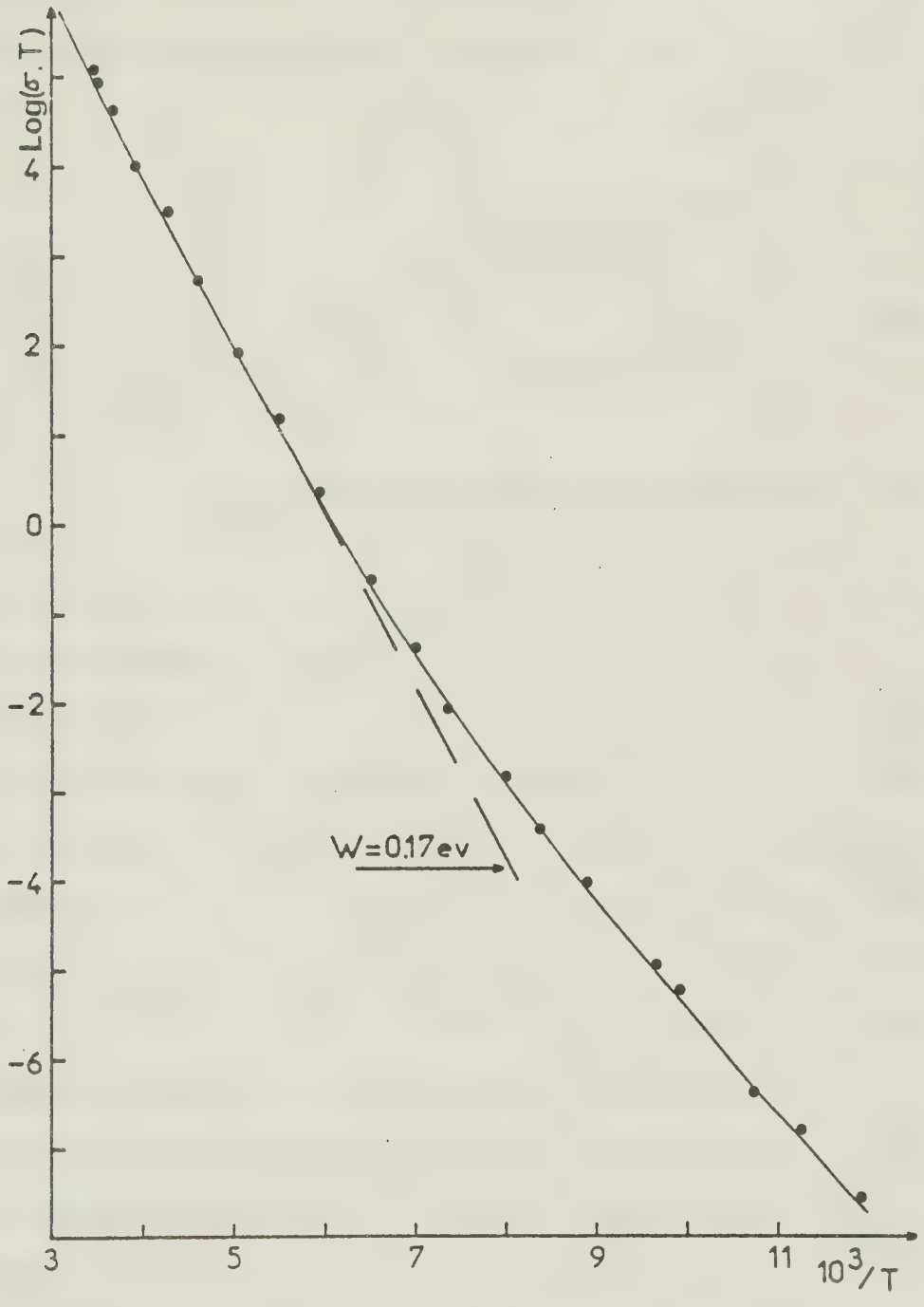


FIGURE 57

Variation de la conductivité en courant continu, d'une couche mince du gel d'acide polyvanadique, en fonction de la température.

trempant V_2O_5 fondu dans l'eau ($\sigma \sim 1\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) (79). La conductivité de ces derniers est légèrement plus grande, mais le rapport $V(IV)/V_{total}$, dans l'échantillon déshydraté étudié, est aussi plus élevé (~ 6 %).

La conductivité en courant continu (fig. 57) décroît rapidement quand la température diminue et une courbe non linéaire de Log ($\sigma.T$) en fonction de T^{-1} est obtenue. Un tel comportement est typique des oxydes des métaux de transition amorphes (80).

III - ETUDE DES ACIDES POLYVANADIQUES PAR R.P.E.

1 - Techniques expérimentales

L'étude par R.P.E. a été effectuée pour les mesures de $A_{//}$ et $g_{//}$ en bandes X ($\nu = 9{,}2$ GHz, $\lambda = 3$ cm , H = 3400 G) sur un spectromètre Jeol ME 3X équipé d'une cavité avec un mode TE 001 et un aimant de 12 pouces. Pour accéder aux valeurs de $A_{\perp}$ et $g_{\perp}$ nous avons travaillé en bande Q ($\nu = 35$ GHz, $\lambda = 8$ cm, H = 12500G) sur un spectromètre Varian E 109 équipé d'une cavité cylindrique et d'un aimant de 9 pouces. L'échantillon est placé dans un tube de silice. La source de rayonnement est un Klystron. Les ondes se propagent le long d'un guide d'onde. La fréquence de ce rayonnement est mesurée par un ondemètre (de précision $\pm$ 1 MHz). Le champ magnétique fourni par l'électro-aimant est mesuré avec une sonde R.M.N. Un dispositif de température variable permet de travailler, selon l'appareil utilisé, entre - 185°C et 300°C. Le refroidissement est réalisé par un courant d'azote gazeux, dont la température est régulée à travers la cavité. La confirmation des composantes des tenseurs g et A est effectuée par simulation sur ordinateur des spectres obtenus.

2 - Résultats obtenus

Dans ce qui suit, on abordera les résultats obtenus sur des solutions d'acides polyvanadiques évoluées à température ambiante, ayant une concentration en vanadium voisine de 0,1 mol/l (48) (81) (82). Les spectres R.P.E., enregistrés sur une solution fraîchement préparée, sont assez mal résolus étant donné la très faible teneur en V(IV) dans l'échantillon $(V(IV)/V_{total} \sim 0,1$ %. Au fur et à mesure que la solution évolue, le taux de V(IV) augmente pour atteindre au terme de l'évolution un rapport $V(IV)/V_{total} \sim 0,5$ %. Le spectre R.P.E. de la solution, enregistré à température ambiante (fig. 58 - a), est isotrope. Il est composé de huit raies relatives au couplage hyperfin, indiquant que l'électron célibataire du V(IV) est localisé sur un seul vanadium. Ce spectre correspond typiquement à celui du V(IV) en solution aqueuse. Il est caractéristique de l'interaction entre le spin électronique de l'électron $3d^1 (S = \frac{1}{2})$ et le spin nucléaire du noyau ^{51}V $(I = \frac{7}{2})$. Il peut être décrit par l'hamiltonien du spin :

$$\hat{H}_{iso} = g_{iso} . \beta . H . S + A_{iso} . S . I \qquad (48)$$

L'intensité et la largeur des huit raies ne sont pas constantes mais dépendent du nombre quantique du spin nucléaire M_I. Ce phénomène décrit par Kivelson (83) (84) est typique d'un mouvement rapide des fibres. Il est dû à un mouvement moléculaire que nous aborderons plus loin.

Les paramètres R.P.E. varient légèrement avec la température (85). Le meilleur accord obtenu entre le spectre expérimental et le

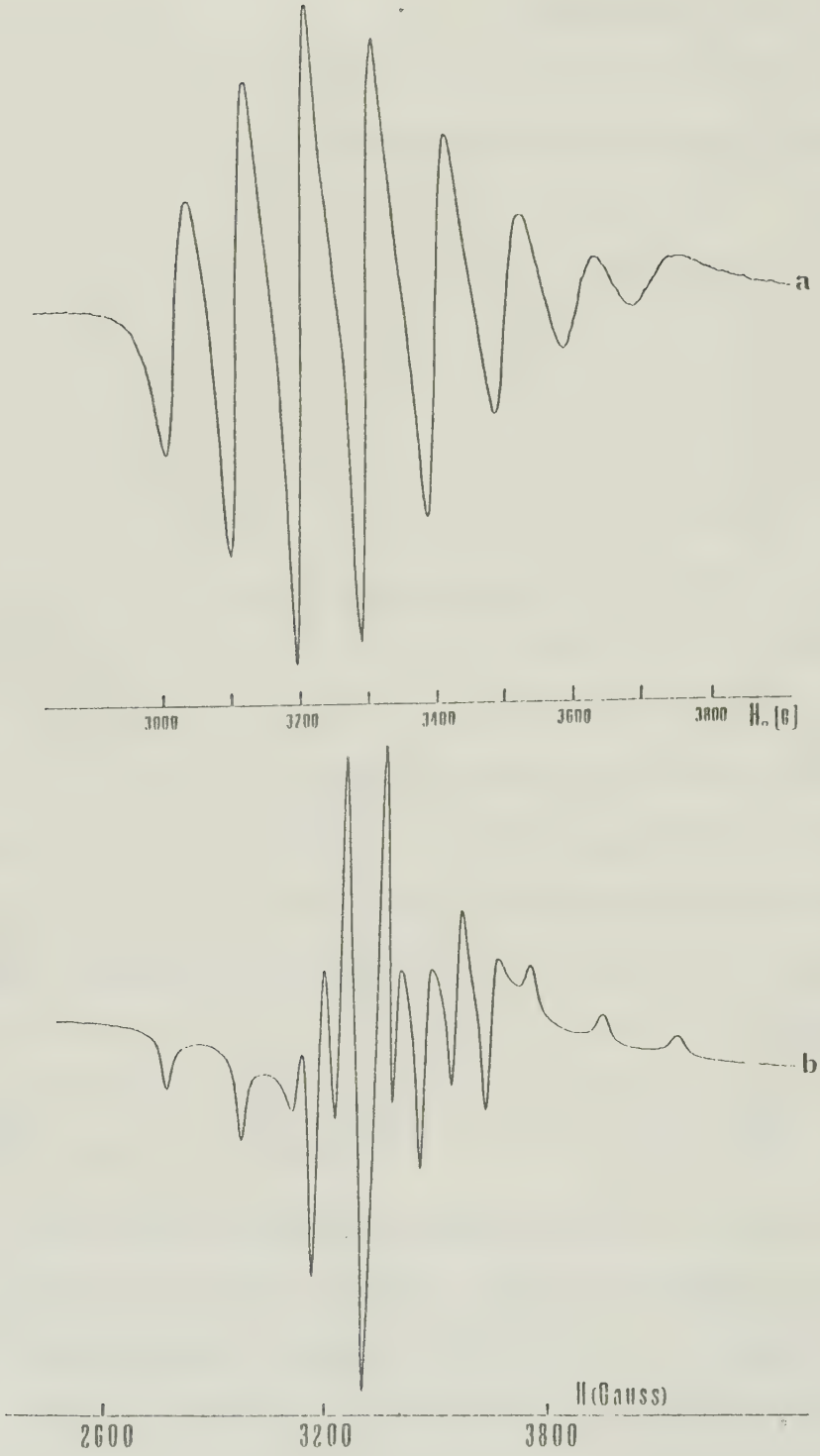


FIGURE 58

Spectres R.P.E. du gel d'acide polyvanadique :

(a) enregistré à 300 K

(b) enregistré à 77 K.

le spectre simulé donne les valeurs suivantes :

$$g_{iso} = 1,964 \quad \text{et} \quad A_{iso} = - 115 \text{ Gauss}$$

A basse température, le spectre de la solution enregistré à 77 K (fig.58-b) est caractéristique d'un spectre de solution gelée dans lequel les mouvements moléculaires sont bloqués. Il met en évidence l'anisotropie du site dans lequel se trouve le V(IV). Dans ce spectre, on distingue les composantes hyperfines qui sont bien résolues, elles sont caractéristiques du V(IV) en symétrie axiale (86). Ce spectre peut se décrire à l'aide de l'hamiltonien usuel, où Z est pris le long de l'axe principal des tenseurs g et A :

$$\hat{H} = g_{//} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{//} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (49)$$

Les paramètres magnétiques correspondants ont été déterminés par mesure directe des composantes parallèles sur le spectre gelé, puis par simulation sur ordinateur afin de préciser les valeurs des composantes perpendiculaires. Le meilleur accord est obtenu avec les paramètres suivants :

$$g_{//} = 1,935 \qquad A_{//} = - 200 \text{ Gauss}$$

$$g_{\perp} = 1,981 \qquad A_{\perp} = - 75 \text{ Gauss}$$

Les études physico-chimiques et spectroscopiques, que nous avons effectuées, montrent une forte analogie entre les gels obtenus par polymérisation et ceux qui résultent de la dissolution de V_2O_5 amorphe dans l'eau (61) (62) (63), ou bien ceux obtenus par trempe dans l'eau (6). Il nous a semblé intéressant d'établir une comparaison entre les paramètres R.P.E. obtenus sur ces gels et ceux qui

correspondent aux ions $VO(H_2O)_5^{2+}$, totalement solvatés, obtenus par dégradation en milieu fortement acide (70) (tableau 19).

TABLEAU 19

	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$ (Gauss)	$A_{\perp}$ (Gauss)
gels polyvanadiques	1,935	1,981	-200	-75
gels de V_2O_5 amorphe (64)	1,936	1,979	-201,5	-75,5
trempe dans l'eau (64)	1,934	1,978	-203	-76
$VO(H_2O)_5^{2+}$ (70)	1,931	1,978	-205,5	-76,5

IV - DISCUSSION

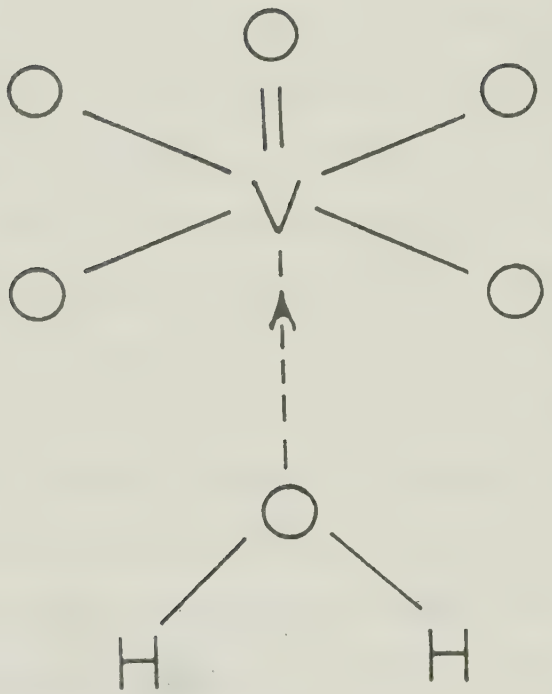
1 - Coordination du vanadium dans les gels

L'ion V(V) présente un rayon ionique intermédiaire entre celui optimum pour former une coordination tétraédrique avec l'oxygène et celui pour former une coordination octaédrique, d'où la possibilité de structure très irrégulière.

Le métavanadate anhydre est basé sur VO_4 tétraédrique, par contre, la forme hydratée révèle une infinité de chaînes VO_5 polyédriques (87). Les ions décavanadates $V_{10}O_{28}^{6-}$ sont constitués de dix octaèdres VO_6 (88). Dans les cristaux de V_2O_5 orthorhombique, les ions vanadium sont entourés par cinq oxygènes (66). La question se

pose donc de déterminer la coordination exacte du vanadium dans les solutions d'acides polyvanadiques.

Ces colloïdes se déshydratent quand ils sont chauffés, puis cristallisent vers 300°C conduisant à V_2O_5 orthorhombique. On peut donc penser qu'il existe une relation entre la coordination du vanadium dans ces deux cas. Cependant il semble intéressant de remarquer que les paramètres R.P.E., mesurés sur les gels, sont tout à fait différents de ceux déterminés sur V_2O_5 cristallisé ou amorphe anhydre (86) (89) (90). Ceci suggère que le V(IV) dans le gel doit être fortement solvaté par des molécules d'eau. Les spectres R.P.E. montrent que le V(IV) se trouve dans un champ de ligands de symétrie axiale. Les valeurs des tenseurs g et A, mesurées sur ces gels, sont tout à fait similaires à celles déterminées par Gray et Ballhausen (70) pour les ions $VO(H_2O)_5^{2+}$ totalement solvatés, obtenus par dégradation en milieu fortement acide. Nous pouvons alors assurer que le vanadium dans le gel est entouré par six ions oxygène avec une double liaison V = O. Il semble raisonnable de suggérer que le sixième site de coordination de l'ion métallique, opposé au groupe vanadyle, doit être occupé directement par une molécule d'eau, comme le montre le schéma 3 . En effet , au cours de l'hydratation du xérogel, le champ de ligands autour du V(IV) devient plus symétrique, montrant que quelques molécules d'eau peuvent participer à la coordination du vanadium. Cette eau doit alors être libérée pendant le chauffage permettant le passage à une coordination cinq, comme dans l'oxyde V_2O_5 cristallisé.



SCHEMA 3

Coordination du V(IV) dans les gels d'acides polyvanadiques

En prenant ce schéma comme un modèle raisonnable, nous pouvons dire que le V(IV) se trouve dans une symétrie C_{4v}, comme le montre le schéma 4. La valeur de g indique que l'électron célibataire se trouve dans une orbitale non dégénérée b_2 (d_{xy}) comme dans l'ion $VO(H_2O)_5^{2+}$. Nous pouvons alors utiliser les résultats de Ballhausen et Gray (70) afin de déterminer les paramètres du champ de ligands.

En accord avec J. Selbin et coll. (72) (73) nous avons antérieurement suggéré les transitions suivantes comme étant des transitions d-d :

$^2E \longleftarrow {}^2B_2$	12800 cm^{-1}	$E = -3\,Ds + 5\,Dt$
$^2B_1 \longleftarrow {}^2B_2$	14200 cm^{-1}	$E = 10\,Dq$
$^2A_1 \longleftarrow {}^2B_2$	15500 cm^{-1}	$E = 10\,Dq - 4\,Ds - 5\,Dt$

où Dq correspond à la composante du champ cristallin cubique ; Ds et Dt spécifient le degré de distorsion du champ de ligands tétragonal (70). De ces données on peut alors déterminer les valeurs suivantes :

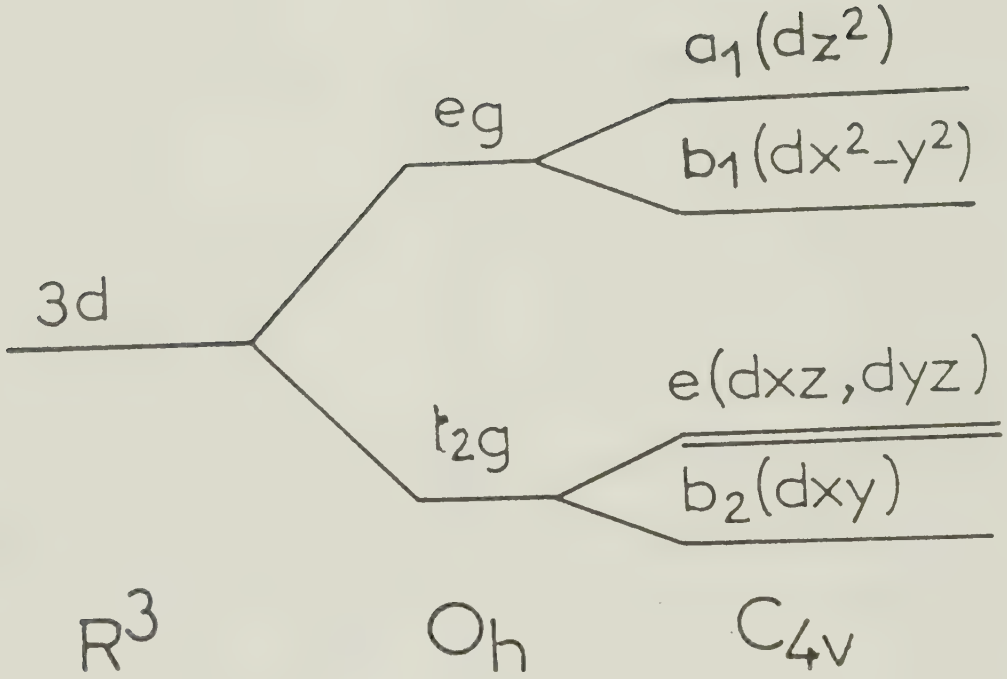
$$Dq = 1420\ cm^{-1}$$
$$Ds = -2014\ cm^{-1}$$
$$Dt = 1351\ cm^{-1}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental de l'électron célibataire peut être exprimée par :

$$|b_2\rangle = a\,|\,d_{xy}\rangle + a'\,|\,\varphi\, b_2\rangle \qquad (50)$$

et les états excités correspondent à :

$$|e\rangle = b\,|\,d_{xz}\,,\,d_{yz}\rangle + b'\,|\,\varphi\, e\rangle \qquad (51)$$



SCHEMA 4

Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion V(IV) en symétrie C_{4v}.

$$| b_1 \rangle = c \, | d_{x^2-y^2} \rangle + c' \, | \varphi b_1 \rangle \qquad (52)$$

$$| a_1 \rangle = d \, | d_{z^2} \rangle + d' \, | \varphi a_1 \rangle \qquad (53)$$

où $| \varphi i \rangle$ représente la combinaison des orbitales atomiques des ligands ayant la symétrie correspondante.

Les paramètres R.P.E. décrivant l'électron célibataire, placé dans une orbitale 3 d_{xy} en symétrie C_{4v} sont déterminés selon les relations suivantes :

$$g_{//} = g_z = g_e - \frac{8\, a^2 c^2 \lambda}{E(b_1 - b_2)} \qquad (54)$$

$$g_{\perp} = g_x = g_y = g_e - \frac{2\, a^2 b^2 \lambda}{E(e - b_2)} \qquad (55)$$

$$A_{//} = P \left[-\frac{4}{7} a^2 - K + (g_{//} - g_e) + \frac{3}{7} (g_{\perp} - g_e) \right] \qquad (56)$$

$$A_{\perp} = P \left[\frac{2}{7} a^2 - K + \frac{11}{4} (g_{\perp} - g_e) \right] \qquad (57)$$

avec g_e : le facteur g de l'électron libre = 2,0023 ; λ : constante de couplage spin - orbite ; K : constante isotropique de Fermi ; $P = g_e\, g_n\, \beta_e\, \beta_n \langle r^{-3} \rangle$ où g_n et g_e sont respectivement le facteur g nucléaire et le magnéton nucléaire ; $\langle r \rangle$: distance moyenne électron - noyau ; P et λ dépendent de la charge apportée par l'ion vanadium : $\lambda = 248\ cm^{-1}$ et $P = 0{,}0128\ cm^{-1}$, ces valeurs correspondent à l'ion vanadyle et sont généralement prises pour des composés du même type ; enfin a, b et c représentent les coefficients des orbitales du vanadium (soit respectivement b_2, e et b_1) dans l'expression des orbitales moléculaires du complexe, il s'agit des

orbitales anti-liantes centrées sur le métal. On peut définir a^2 à l'aide des paramètres de l'interaction hyperfine, b^2 et c^2 sont déterminés par les énergies de transition (b_1-b_2) et $(e-b_2)$ obtenues par spectroscopie électronique.

Les données des spectres optiques et R.P.E. nous permettent alors de calculer les coefficients des orbitales moléculaires :

$$a^2 = 0,53$$
$$b^2 = 0,99$$
$$c^2 = 0,92$$

Ces valeurs montrent que l'électron célibataire est fortement localisé sur un vanadium et que les gels des acides polyvanadiques peuvent être considérés comme des composés à valences mixtes de la classe II selon la classification proposée par Robin et Day (91).

2 - Délocalisation de l'électron

Le transfert électronique, entre les ions métalliques dans les différents états d'oxydation d'un produit, est observé en général dans les composés à valences mixtes de la classe II. Il s'effectue par un processus de sauts électroniques qui peuvent être activés optiquement ou thermiquement. Selon Hush (71) et Mott (80), une relation peut être établie entre l'énergie d'activation optique E_{opt} et l'énergie d'activation thermique E_{th} :

$$\frac{1}{4} E_{opt} = E_{th} + |J| - \frac{J^2}{E_{opt}} \qquad (58)$$

où J représente l'intégrale de transfert entre deux ions métalliques.

L'énergie d'activation optique peut être déduite du spectre électronique des gels d'acides polyvanadiques,où une faible énergie de transfert d'intervalence est observée dans la partie infra-rouge du spectre. L'énergie d'activation optique moyenne déterminée par spectroscopie optique est de l'ordre de :

$$E_{opt} \sim 7000\ cm^{-1} \sim 0{,}87\ eV.$$

L'énergie d'activation thermique est en général plus difficile à mesurer. Le saut électronique par activation thermique doit conduire à un élargissement des raies du spectre R.P.E. avec la température. Un tel élargissement n'a pas été observé dans nos spectres R.P.E. enregistrés dans le domaine de température entre 4 K et 200 K, montrant ainsi que la fréquence du saut reste plus petite que la largeur du pic (Δ H)exprimée en unités de fréquence :

$$\nu_h < \Delta H = 60\ MHz$$

Au delà de 200 K, les fibres formant le gel subissent un mouvement brownien qui conduit à une modification de la forme et de la largeur des raies du spectre R.P.E. Une analyse du saut électronique devient alors impossible, mais dans tous les cas et jusqu'à 400 K, il ne semble pas se produire un élargissement des raies dû à la mobilité de l'électron.

Par ailleurs, les mesures de la conductivité en courant continu, effectuées sur des couches minces du gel d'acides polyvanadiques, doivent donner plus d'informations sur le processus de sauts activés thermiquement . Comme l'indique la figure 57, une

courbe non linéaire de $\mathrm{Log}(\sigma.t)$ est obtenue en fonction de T^{-1}. Un tel comportement est observé sur des couches minces de V_2O_5 amorphe (77) (92) et sur les verres de V_2O_5 (93).

Dans ce qui suit, la plupart des données expérimentales vont être interprétées selon les termes de la théorie des petits polarons. Selon Mott (80), la conductivité est alors donnée par :

$$\sigma = \left[\nu_o \, e^2 \, c(1 - c)/KTR \right] \exp(-2\alpha R) \exp(-E_{th}/KT) \quad (59)$$

avec ν_o : fréquence du phonon ; e : charge de l'électron ; c : le rapport V(IV)/V(V) ($\sim$1 % dans le gel déshydraté) ; K : constante de Boltzman ; R : distance moyenne entre sites V(IV) - V(V) ; α : la décroissance de la fonction d'onde.

L'énergie d'activation thermique peut être déterminée dans le domaine des fortes températures(300 K - 180 K) où la courbe de $\mathrm{Log}(\sigma.T)$ en fonction de T^{-1} (voir fig. 57) est approximativement assiminée à une droite. Ceci donne :

$$E_{th} = 0{,}17 \text{ eV} \pm 0{,}01 \text{ eV}.$$

Avant 180 K, la théorie prévoit que E_{th} décroît d'une manière continue à une valeur inférieure de $\frac{1}{2} W_d$ (W_d représente l'énergie de désordre due à la structure aléatoire du milieu (80)). Nous n'allons pas donner ici une analyse détaillée des mesures de la conductivité en courant continu, mais seulement comparer l'énergie d'activation thermique, mesurée à la température ambiante $E_{th} = 0{,}17$ eV, à l'énergie d'activation optique $E_{opt} = 0{,}87$ eV, afin de déterminer à l'aide de la relation (58) la valeur de J qui est la suivante :

$$J = 0{,}05 \text{ eV} \sim 400 \text{ cm}^{-1}.$$

3 - Le mouvement brownien au sein du polymère

Sur les spectres R.P.E. des solutions d'acides polyvanadiques, enregistrés à température ambiante (voir fig. 58 - a), on remarque que l'intensité et la largeur des huit raies ne sont pas constantes. Elles dépendent du nombre quantique du spin nucléaire M_I (83). Ce phénomène est typique d'un mouvement rapide du V(IV). Son observation dépend de la rapidité du mouvement étudié, caractérisé par une fréquence d'échange W_e, ou un temps de corrélation du mouvement τ_c qui est le temps nécessaire pour faire varier $(3 \cos^2\theta - 1)$ d'une unité. L'hamiltonien du spin d'un ion tel que V(IV) s'écrit :

$$\hat{H} = g \beta \vec{H} \vec{S} + A \vec{S} \vec{I} \qquad (60)$$

La valeur propre de cet hamiltonien, dans une symétrie axiale peut s'écrire :

$$E = g_a \beta H M_s + a M_s M_I + (g_b \beta H M_s + b M_s M_I)(3 \cos^2\theta - 1) \qquad (61)$$

où θ est l'angle du champ magnétique avec l'axe principal des tenseurs g et A :

$$g_a = \frac{1}{3}(g_{//} + 2 g_{\perp}) \qquad g_b = \frac{1}{3}(g_{//} - g_{\perp}) \qquad (62)$$

$$a = \frac{1}{3}(A_{//} + 2 A_{\perp}) \qquad b = \frac{1}{3}(A_{//} - A_{\perp}) \qquad (63)$$

L'énergie du système et la position des raies s'expriment donc en fonction d'un terme isotrope et d'un terme anisotrope dépendant de l'orientation.

Le mouvement observé n'est pas assez rapide pour moyenner toute l'anisotropie des tenseurs g et A. La largeur de chaque raie hyperfine peut être exprimée en fonction du nombre quantique M_I selon un développement de la forme :

$$\Delta H_{(M_I)} = \alpha + \beta M_I + \gamma M_I^2 + \delta M_I^3 \qquad (64)$$

avec ΔH : la largeur de raie mesurée du pic au pic ; α , β , γ et δ sont des paramètres s'exprimant en fonction des tenseurs g et A de la fréquence des micro-ondes W et des grandeurs α_r et τ_r dépendant de la température ; α_r étant la largeur résiduelle de la raie.

L'analyse d'un spectre de mouvement consiste à déterminer l'évolution de la largeur de chaque composante hyperfine en fonction de la température. Ceci a été réalisé en enregistrant tous les 10°C le spectre R.P.E. de l'échantillon enfermé dans un tube scellé. On déduit pour chaque température les paramètres α, β, γ et δ qui permettent de calculer une largeur de raie théorique, que l'on compare à la largeur expérimentale de la raie lorentzienne hyperfine correspondant au nombre quantique nucléaire M_I. On a alors :

$$F = \Sigma M_I \left[\Delta H_{exper.}(M_I) - \Delta H_{theor.}(M_I) \right]^2 \qquad (65)$$

La mesure des largeurs de raies est déterminée en général à l'aide de la raie la plus intense, dans notre cas celle qui correspond à $M_I = -\frac{3}{2}$. On déduit ensuite la largeur relative ΔH_M des autres raies en comparant leur intensité. En supposant que la

forme des raies est lorentzienne, on a :

$$\Delta H_{(M_I)} = \Delta H \left(-\frac{3}{2} \right) \left| \frac{h(-3/2)}{h(M_I)} \right|^{1/2} \qquad (66)$$

Le mouvement observé peut être attribué à une agitation moléculaire qui correspond au mouvement brownien des fibres en suspension dans le gel. Ce mouvement serait bloqué à basse température et devient de plus en plus rapide lorsque la température s'élève au dessus de l'ambiante.

Les spectres R.P.E. sont analysés dans le domaine de température où le mouvement moléculaire devient rapide, soit de 20°C à 100°C. La variation des grandeurs α_r et τ_r avec la température peut alors être stabilisée. Dans ce domaine, α_r augmente de 8,7 gauss à 20°C jusqu'à 16,7 gauss à 100°C, pendant que τ_c décroît de $1{,}2.10^{-10}$ s à 7.10^{-11} s. Ces valeurs de τ_c sont à peu près dix fois plus grandes que celles déjà décrites pour $VO(H_2O)_5^{2+}$ en solution aqueuse (94), montrant que les ions V(IV) sont liés à des espèces moléculaires relativement grandes. Par ailleurs, ces mouvements sont trop rapides pour être attribués à l'ensemble du polymère. Ceci doit correspondre à des mouvements locaux comme ceux déjà observés sur les polymères organiques (61) (95).

L'étude consiste à déterminer la loi de variation de τ_c en fonction de la température. Deux modèles de mouvement sont possibles: thermiquement activé et brownien.

La relation entre le temps de corrélation τ_c et la température peut être exprimée par une relation exponentielle :

$$\tau_c = \tau_o \exp (- E/KT) \qquad (67)$$

K étant la constante de Boltzman : $1,38.10^{-23}$ joule/°K.

L'énergie d'activation E du mouvement moléculaire peut être alors déduite de la pente de la droite de Log τ_c en fonction de 1/T (fig. 59). Ceci correspond à un mouvement thermiquement activé qui donnerait une énergie d'activation apparente :
$E = 1,7$ Kcal.mol^{-1} et un $\tau_o = 10^{-12}$ s. Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées antérieurement dans la littérature sur les polymères organiques (61) (95).

Par ailleurs, dans l'hypothèse d'un mouvement brownien, le temps de corrélation du mouvement devrait dépendre, selon une loi de Stockes - Einstein, de la viscosité η du solvant utilisé (ici H_2O), dans lequel l'acide polyvanadique est dispersé. Dans ce cas τ_c est déterminé selon la relation de Debye qui s'exprime ainsi :

$$\tau_c = 4\pi \frac{r^3 \eta}{3\,KT} + \tau_o \qquad (68)$$

où r représente le rayon de la sphère équivalente qui occuperait le même volume du V(IV) en mouvement, cette grandeur fournit donc une indication sur l'ampleur du mouvement.

La valeur de r est alors déterminée par la pente de la droite τ_c en fonction de η/T (fig. 60). Ce rayon est trouvé égal à 4,2 A°. Il est légèrement plus grand que la plus courte distance

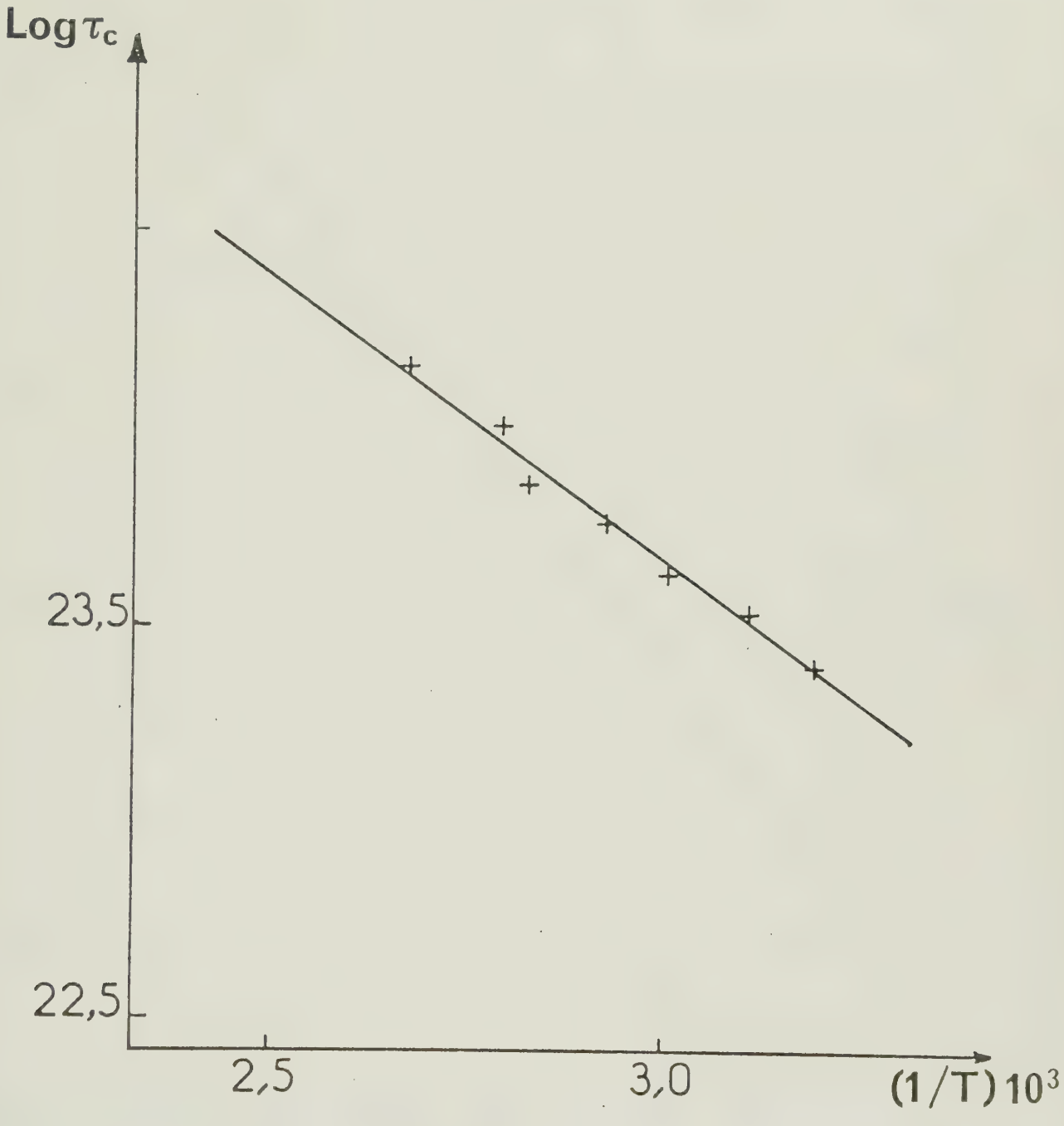


FIGURE 59

Variation du logarithme du temps de corrélation τ_c du mouvement brownien des fibres en fonction de l'inverse de la température.

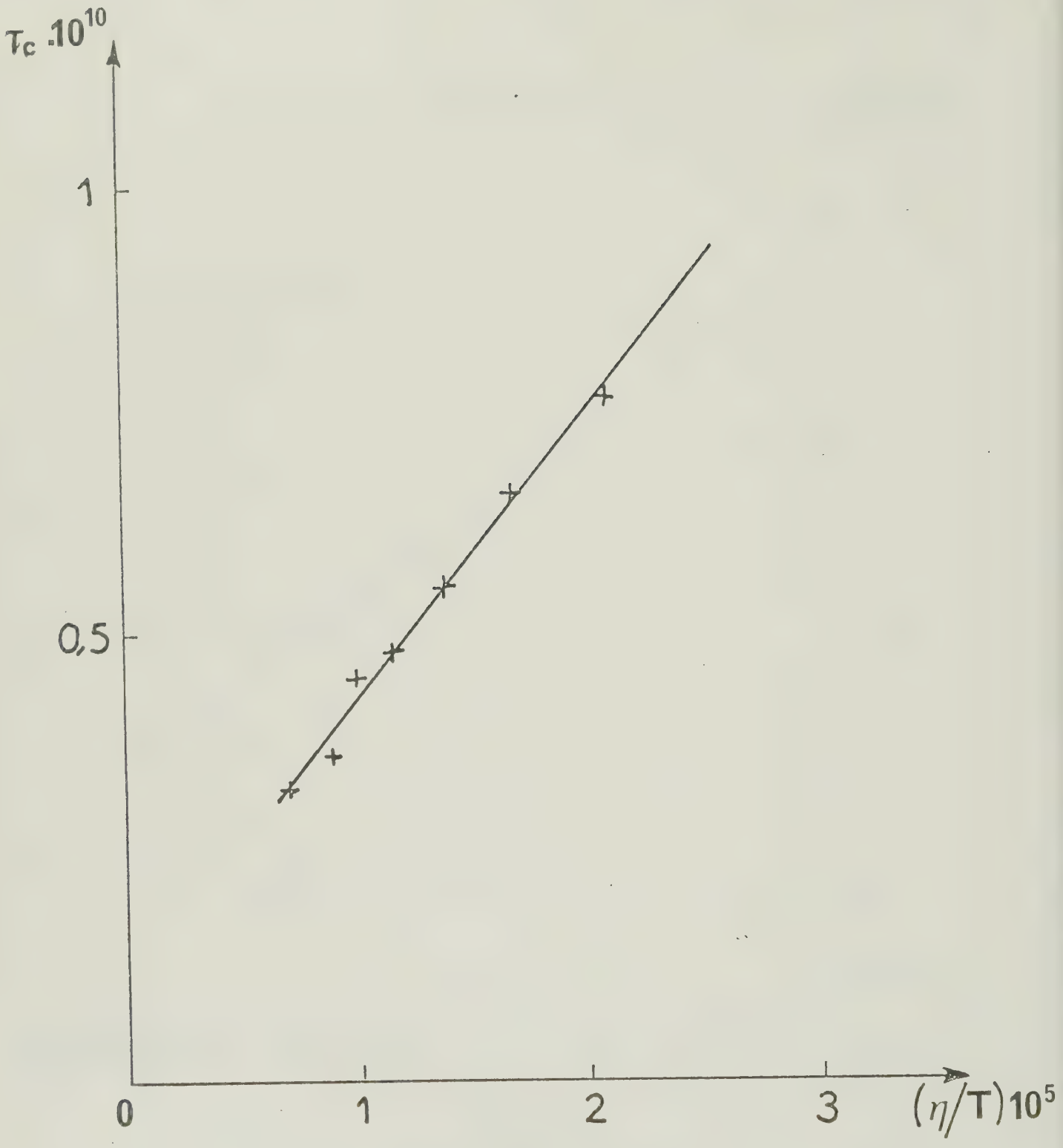


FIGURE 60

Variation du temps de corrélation τ_c du mouvement brownien des fibres dans les gels d'acides polyvanadiques en fonction de η/T.

V-V dans les cristaux de l'oxyde de vanadium orthorhombique (3,2A°), montrant ainsi que les fibres subissent uniquement un mouvement local. La relation de Debye utilisée (68), n'est valable que dans le cas de rotations isotropes des grandes molécules sphériques. En fait, elle ne peut être utilisée dans le cas de mouvements locaux dans les espèces polymères. Néanmoins, elle donne une estimation du volume dans lequel les ions V(IV) se déplacent.

Ces résultats sont à relier avec ceux obtenus par l'étude de la diffusion de la lumière qui montre que les colloïdes d'acides polyvanadiques sont des fibres flexibles et non des bâtonnets rigides. D'autre part, on peut déterminer de la figure 60 la valeur de $\tau_o = 10^{-12}$ s . Les valeurs de r et τ_o obtenues paraissent tout à fait raisonnables. Elles correspondent à celles trouvées antérieurement dans la littérature sur des polymères organiques (61) (95).

Actuellement, il ne nous est pas possible de trancher entre les deux modèles de mouvement : thermiquement activé ou brownien. Les résultats expérimentaux concordent avec ces deux hypothèses (48) (82). Ainsi, quel que soit le modèle utilisé, les grandeurs caractéristiques sont analogues à celles déterminées sur des polymères organiques. Ceci semble confirmer que l'hypothèse d'une texture fibreuse des particules étudiées correspond à une réalité.

D'autre part, les spectres R.P.E. montrent qu'au regard des propriétés magnétiques, tous les V(IV) dans le gel sont équivalents et ont le même environnement chimique. Ceci implique qu'ils sont

vraisemblablement situés à la surface du polymère où ils peuvent être facilement solvatés par des molécules d'eau. Ces résultats sont en accord avec les observations chimiques obtenues sur les acides polyvanadiques (voir chapitre VI).

V - ETUDE DU XEROGEL PAR R.P.E.

1 - Résultats obtenus et discussion

Dans ce qui suit, on abordera uniquement le xérogel obtenu à partir des gels d'acides polyvanadiques C~0,1 mol/l, évolués à température ambiante puis séchés à pression et température ordinaires en présence de P_2O_5. La poudre est ensuite finement broyée.

Le spectre R.P.E. du xérogel, enregistré à température ambiante (fig. 61 - a), est caractéristique du V(IV) en symétrie axiale. On observe un spectre anisotrope relativement mal résolu. Ce même échantillon, ayant subi des élévations de température, donne toujours un spectre de poudre anisotrope assez mal résolu.

La résolution du spectre s'améliore à basse température (fig. 61 - b). On observe alors un spectre de solution gelée, sur lequel on distingue sans ambiguité les composantes parallèles et perpendiculaires caractéristiques du V(IV) en symétrie axiale. Cela permet donc de déterminer correctement les paramètres magnétiques du V(IV) dans le xérogel. Le meilleur accord entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux, enregistrés en bandes X et Q, donne les valeurs suivantes :

$$g_{//} = 1{,}935 \qquad A_{//} = -\ 201 \text{ Gauss}$$

$$g_{\perp} = 1{,}986 \qquad A_{\perp} = -\ 75 \text{ Gauss}$$

FIGURE 61

Spectre R.P.E. du xérogel obtenu par séchage du gel à température ambiante en présence de P_2O_5 :

(a) à 300 K

(b) à 130 K

Ces paramètres sont identiques à ceux que nous avions déjà obtenus pour les gels d'acides polyvanadiques. Ils mettent donc en évidence la solvatation des sites V(IV). Cela est dû à la présence d'eau fortement liée entre les fibres du xérogel, séché même en présence de P_2O_5 (H_2O/V_{total} voisin de 2,5 %, voir chapitre V). Il semble d'ailleurs qu'il ne soit pas possible, même par séchage poussé sous vide secondaire, d'enlever cette eau de solvatation qui se fixe fortement au voisinage même des ions V(IV), qui de ce fait doivent se trouver localisés à la surface de l'échantillon.

Le spectre R.P.E. enregistré à température ambiante (fig. 61 - a) est anisotrope, ce qui montre qu'en retirant l'eau de l'acide polyvanadique, l'enchevêtrement des fibres devient de plus en plus important. Il est par contre curieux de remarquer le fort élargissement des raies qui semble indiquer des interactions dipolaires importantes. Un accroissement de ces interactions peut s'expliquer par le fait qu'en retirant les molécules d'eau de l'acide polyvanadique, on a permis aux fibres de se rapprocher, ce qui fait diminuer les distances entre les centres paramagnétiques. Toutefois il ne paraît pas normal, compte tenu de la faible teneur en V(IV) présent dans le gel polyvanadique ($V(IV)/V_{total} \sim 0,5$ %), que les interactions dipolaires puissent devenir aussi importantes. Pour interpréter ces observations, il faut admettre que la teneur en V(IV) a augmenté au cours du séchage du gel et qu'il y a eu une réduction partielle du V(IV). Cela a été confirmé par le dosage chimique du taux de V(IV) présent dans le xérogel et qui montre

bien que le séchage du polymère double pratiquement la teneur en V(IV) ($V(IV)/V_{total} \sim 1$ %).

2 - Hydratation du xérogel et analyse du mouvement

L'étude du mouvement des fibres a été réalisée par une hydratation du xérogel. Pour cela nous avons placé la poudre amorphe, finement broyée, dans une enceinte où règne une tension de vapeur d'eau contrôlée (19 mm de Hg à 22°C).

La figure 62 représente les spectres R.P.E. enregistrés respectivement à température ambiante et à basse température, obtenus avec un xérogel hydraté au maximum. Ces spectres sont mieux résolus que ceux enregistrés sur un xérogel séché en présence de P_2O_5 (fig. 61). Ils font apparaître le mouvement des fibres conduisant à un spectre isotrope caractéristique de V(IV) solvaté. La forme et la largeur des raies sont alors modifiées, montrant ainsi que l'hydratation du xérogel entraîne une modification du spectre R.P.E. Au delà de 24 heures d'hydratation, l'allure des spectres ne varie plus. Les spectres R.P.E., correspondant à des temps d'hydratation intermédiaires, montrent la progression de la pondération du spectre isotrope à huit raies au détriment du spectre anisotrope. Ce phénomène d'hydratation est tout à fait réversible. Ainsi, après déshydratation du xérogel hydraté, on retrouve le spectre anisotrope initial.

Dans le xérogel séché en présence de P_2O_5, tous les sites V(IV) sont solvatés par H_2O (eau fortement liée, voir chapitre V). En effectuant une hydratation de l'échantillon, on aboutit à un

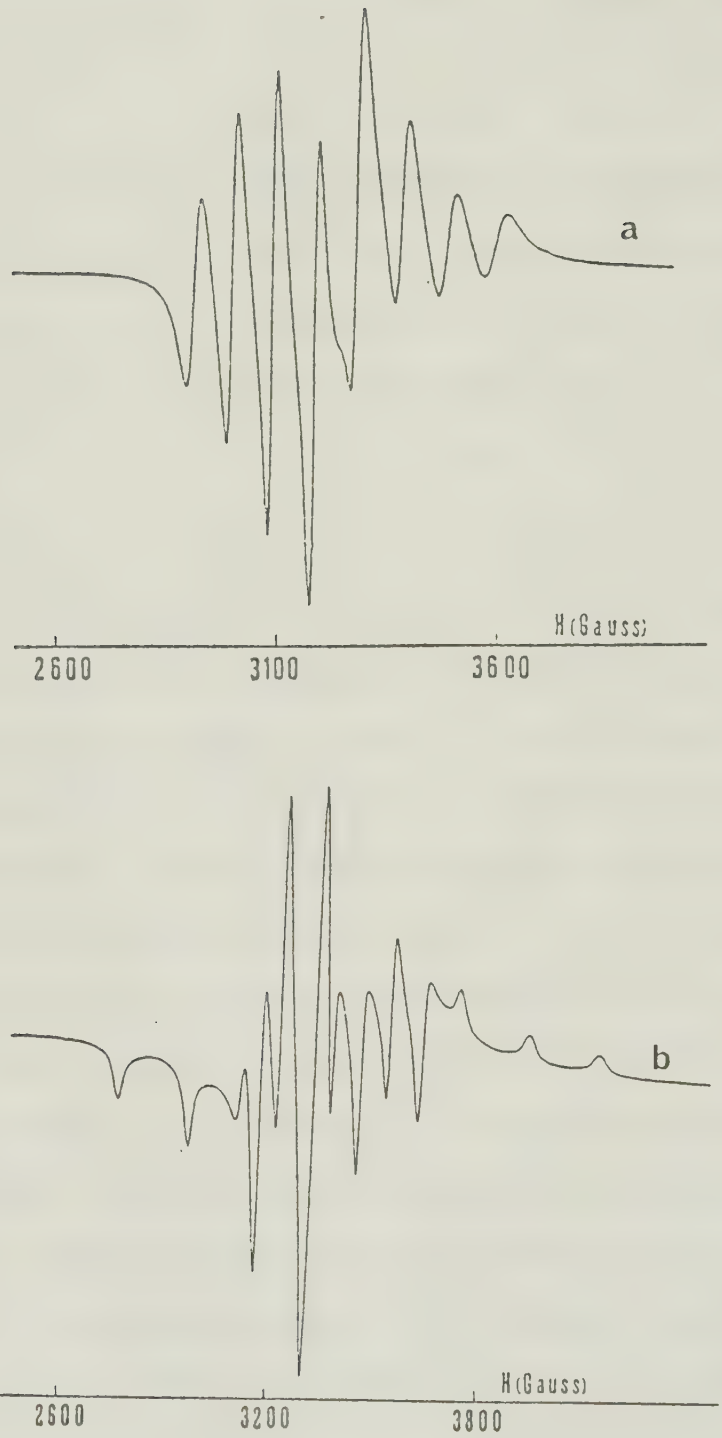


FIGURE 62

Spectres R.P.E. du xérogel hydraté ($\geqslant$ 24 heures) :

(a) à 300 K

(b) à 130 K

spectre isotrope où les fibres de V_2O_5 sont quasiment démêlées. En effet, l'eau d'hydratation peut être considérée comme étant le solvant de la phase amorphe. Le xérogel séché est constitué d'un réseau de fibres fortement enchevêtrées. En présence d'eau d'hydratation, les molécules du solvant fortement polaire viennent se fixer sur les fibres de V_2O_5 qu'elles écartent progressivement. L'enchevêtrement devient alors plus lâche au fur et à mesure que l'eau se fixe sur les fibres. Ce qui a pour effet de démêler l'enchevêtrement et de laisser aux fibres une plus grande liberté de mouvement. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas du V_2O_5 cristallisé. Il est caractéristique de l'état amorphe.

Pour étudier l'influence de l'hydratation sur l'environnement du V(IV), il nous a semblé intéressant de comparer les paramètres R.P.E. correspondant à différentes méthodes de préparation, depuis l'oxyde V_2O_5 anhydre et jusqu'à l'ion VO^{2+} totalement solvaté (tableau 20). Signalons que les paramètres R.P.E. du xérogel ne se modifient guère au cours de l'hydratation puisque le produit de départ était déjà partiellement hydraté (eau fortement liée). Le tableau 20 montre une forte analogie entre les produits hydratés. Le seul écart se manifeste avec l'oxyde de vanadium amorphe anhydre (H_2O/V_2O_5 = 0 %). Cet écart disparaît d'ailleurs dès que les premières molécules d'eau viennent se fixer sur l'oxyde amorphe (8.5).

TABLEAU 20

	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$ (Gauss)	$A_{\perp}$ (Gauss)
V_2O_5 anhydre (hypertrempe)(64)	1,913	1,986	- 176	- 66
V_2O_5 amorphe hydraté (64)	1,932	1,977	- 198,5	- 74,5
xérogel d'acides polyvanadiques	1,935	1,986	- 201	- 75
gels d'acides polyvanadiques	1,935	1,981	- 200	- 75
$VO(H_2O)_5^{2+}$ (70)	1,931	1,978	- 205,5	- 76,5

L'hydratation du xérogel entraîne une diminution de la largeur des raies et une modification de leur forme. La variation de la largeur des raies, en fonction de M_I, montre que dans le cas du xérogel hydraté ($\gtrsim$ 24 heures), exactement comme nous l'avions déjà observé dans le gel, le V(IV) est fixé sur des espèces moléculaires en mouvement. Pourtant il ne s'agit pas d'une solution mais d'une poudre. Ce mouvement est même suffisamment rapide pour moyenner presque complètement l'anisotropie des tenseurs g et A et donner une allure apparemment isotrope au spectre R.P.E. Ceci s'interprète fort bien avec une texture fibreuse, ce qui est en accord avec les observations de microscopie électronique. Ces fibres sont animées d'un

mouvement brownien et c'est ce mouvement que l'on met en évidence par R.P.E. au cours de l'hydratation du xérogel.

D'autre part, lorsque la température du xérogel hydraté ($\geqslant$ 24 heures) s'élève au dessus de l'ambiante, les raies des spectres R.P.E. s'affinent et la variation de la largeur de raies en fonction de M_I devient moins importante. Par ailleurs, on constate que le temps de corrélation τ_c du mouvement décroît avec l'élévation de la température (tableau 21), ce qui signifie que le mouvement moléculaire s'accélère avec l'augmentation de la température.

TABLEAU 21

T°K	323	333	343	353	363	373
$\tau_c \times 10^{10}$ sec	0,67	0,574	0,462	0,407	0,347	0,332

La figure 63 montre la variation de $\text{Log}\ \tau_c$ en fonction de l'inverse de la température. On obtient une droite qui montre que la loi de variation peut s'exprimer sous une forme exponentielle selon la relation (67), relative à un mouvement thermiquement activé, qui donnerait une énergie d'activation E égale à 3,35 Kcal.mol^{-1} et un τ_o voisin de 10^{-12} secondes.

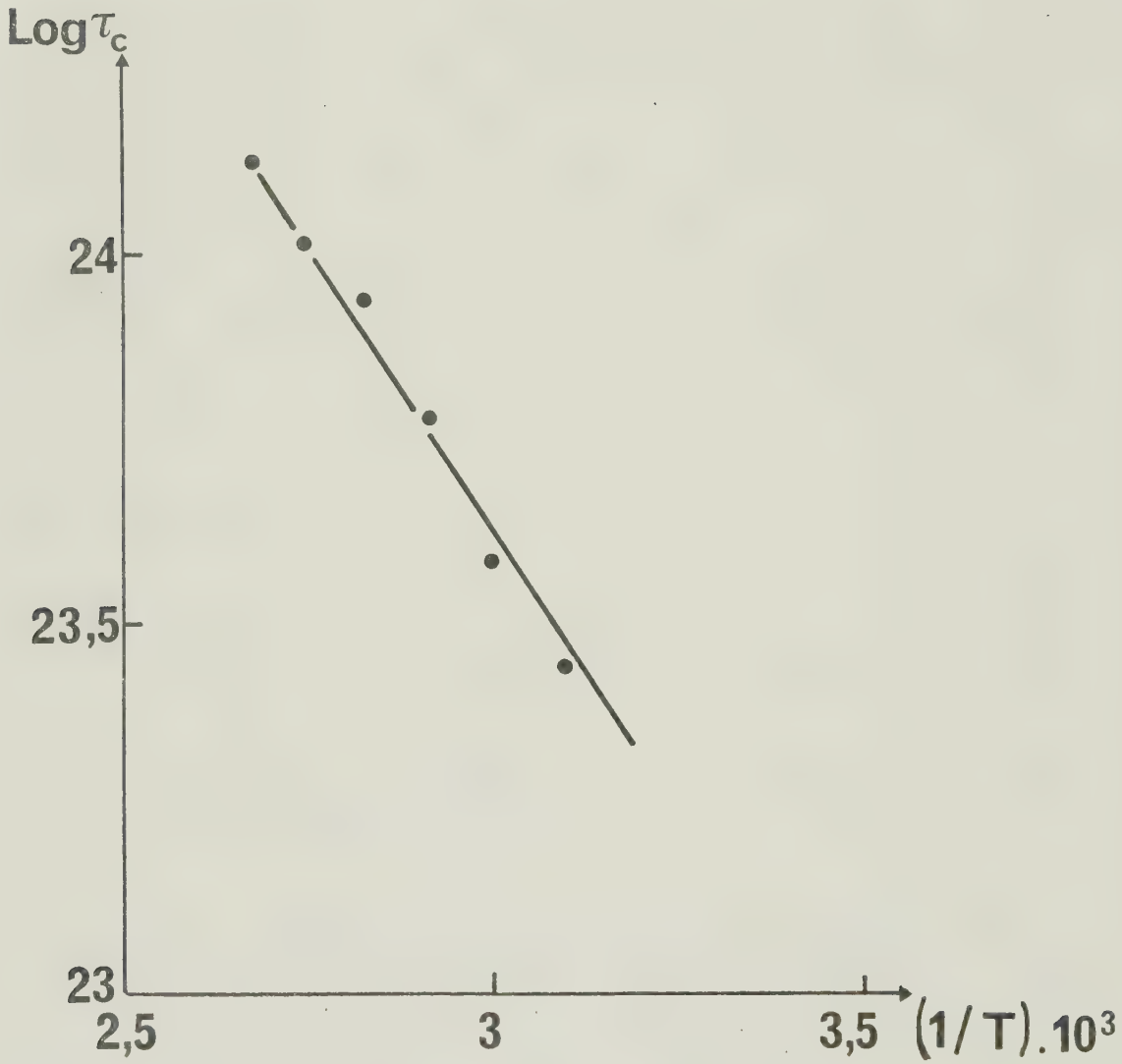


FIGURE 63

Variation du logarithme du temps de corrélation τ_c du mouvement brownien des fibres du xérogel hydraté ($\geqslant$ 24 heures) en fonction de l'inverse de la température.

Selon la relation (68) de Stockes-Einstein, relative à un mouvement brownien, on peut déterminer les valeurs du rayon de la sphère équivalente r. De la figure 64 on obtient alors les valeurs suivantes :

$$r = 4,8\ A^{\circ} \quad \text{et} \quad \tau_o = 0,4.10^{-12} \text{ secondes}$$

Ces valeurs sont du même ordre que celles déjà déterminées sur les gels d'acides polyvanadiques, ce qui met bien en évidence la solvatation totale des sites du V(IV) dans le xérogel hydraté, conduisant ainsi à des mouvements locaux des fibres.

Signalons d'autre part, qu'une étude comparable a été menée sur un xérogel préparé à partir d'un acide polyvanadique évolué à basse température. Les paramètres magnétiques et les résultats expérimentaux obtenus sont identiques à ceux que nous venons de décrire sur le xérogel préparé à partir des gels polyvanadiques évolués à température ambiante. Enfin, avec un xérogel dissous dans l'eau ($V_{total} \sim 0,1$ mol/l), on aboutit à un gel ayant les mêmes propriétés magnétiques et des caractéristiques identiques à celles que nous avons obtenu sur les gels d'acides polyvanadiques. Ces résultats confirment, qu'après séchage des gels polyvanadiques, on aboutit à des xérogels, ayant des propriétés identiques quelle que soit la température de préparation du gel initial.

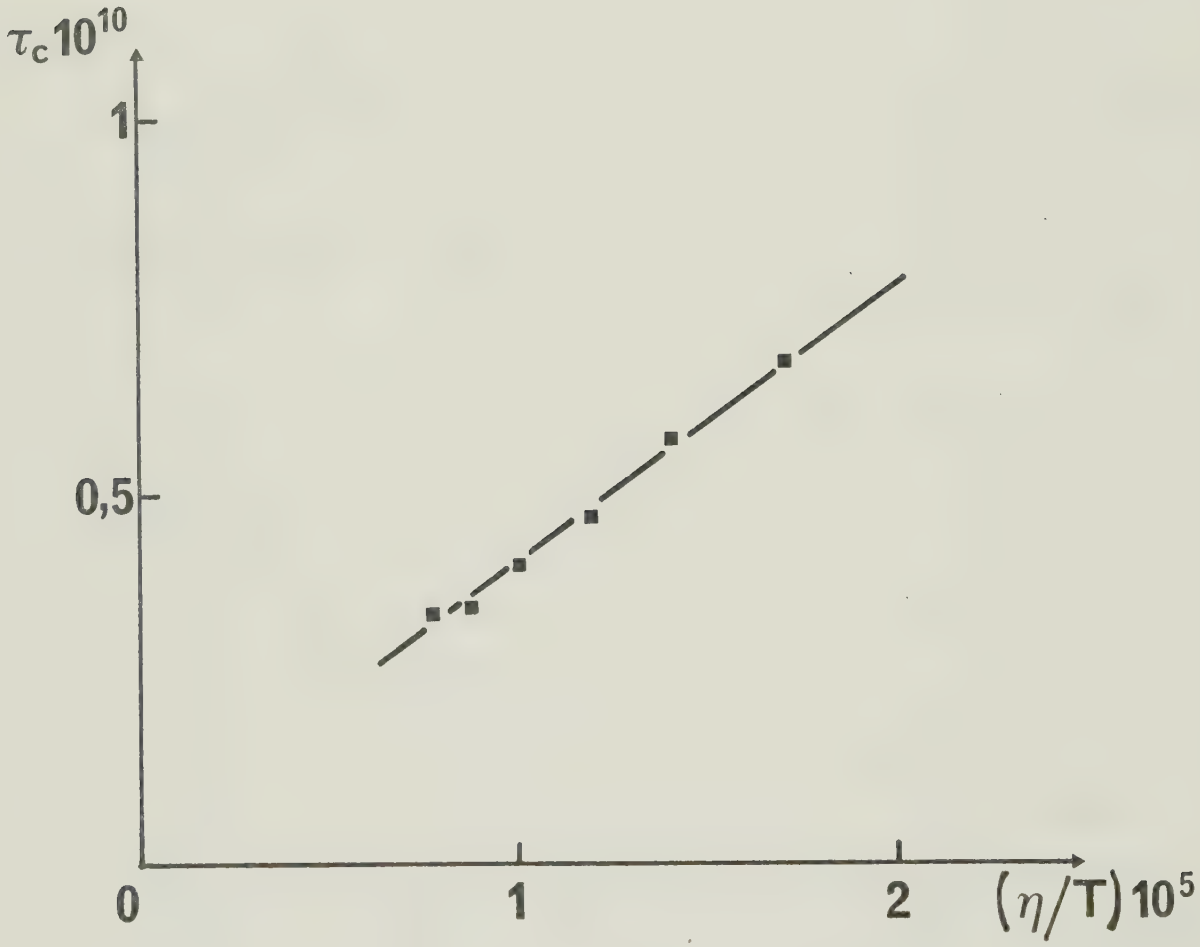


FIGURE 64

Variation du temps de corrélation τ_c du mouvement brownien des fibres du xérogel hydraté ($\geq$ 24 heures), en fonction de η/T.

VI - CONCLUSION

Dans les sols d'acides polyvanadiques le vanadium (IV) est entouré par six oxygènes avec une double liaison V = O . Le sixième site de coordination de l'ion métallique, opposé au groupe vanadyle, doit être occupé par une molécule d'eau. Le V(IV) se trouve dans une symétrie C_{4v}, l'électron célibataire se trouvant dans une orbitale non dégénérée b_2 (d_{xy}) comme dans l'ion $VO(H_2O)_5^{2+}$.

Les polymères contenant du vanadium (IV) sont des composés à valences mixtes de la classe II : ils sont des composés semi - conducteurs.

Les résultats de R.P.E. ont mis en évidence un mouvement rapide et local des ions V(IV) et ont permis de déterminer l'ampleur de ce mouvement. Au regard des propriétés magnétiques, tous les V(IV) sont équivalents et entourés par le même environnement chimique. Ceci implique qu'ils sont vraisemblablement situés à la surface du polymère où ils peuvent être facilement solvatés par des molécules d'eau.

Les paramètres R.P.E. déterminés sur le xérogel sont identiques à ceux obtenus sur les sols polyvanadiques. Ils mettent en évidence la solvatation des sites V(IV), due à la présence d'eau fortement liée entre les fibres enchevêtrées de V_2O_5.
L'hydratation de l'échantillon a pour effet de démêler l'enchevêtrement et de laisser une plus grande liberté de mouvement aux espèces qui renferment les ions V(IV).

*
* *

- CONCLUSION GENERALE -

Dans ce travail nous avons précisé les paramètres qui régissent la formation des sols d'acides polyvanadiques, leurs propriétés et plus particulièrement les phénomènes de transferts électroniques dans les gels.

Nous avons tout d'abord montré que les sols d'acides polyvanadiques sont constitués de trois familles d'espèces en équilibre, dont les proportions respectives dépendent de la concentration totale en vanadium : - les espèces décavanadiques ($M \sim 1000$), les espèces polymères ($M_w \sim 2.10^6$), les espèces associées ($M_w > 10^8$). Les sols de V_2O_5 étaient généralement considérés comme le modèle de particules linéaires rigides. Nous avons montré ici qu'en réalité les particules étaient bien linéaires mais flexibles. Aux concentrations en vanadium supérieures à 5.10^{-2} mol/l, ces espèces polymères

s'associent selon un processus autocatalytique pour former les espèces "associées" qui confèrent une forte viscosité aux sols concentrés. Les trois familles d'espèces ayant des masses molaires très différentes présentent aussi des propriétés très différentes. Les sols ont donc un comportement qui dépend du poids statistique de chaque espèce dans le milieu, donc de la concentration du sol. Ainsi, les sols d'acides polyvanadiques ne suivent pas la loi de Beer, les masses molaires apparentes ne dépendent pas de la concentration en vanadium selon une loi où seules les grandeurs de mélange interviennent. De même le titrage protométrique rapide d'un sol concentré conduit à la formation quasi quantitative de pyrovanadate, alors que le titrage rapide d'un sol dilué conduit à la formation de décavanadate.

Au cours de la polymérisation,des réactions redox avec le solvant conduisent à la formation de traces de V(IV) dans le polymère conférant à celui-ci des propriétés semi-conductrices. La teneur en V(IV) et par la suite la conductivité du matériau peuvent être considérablement augmentées par réduction douce du vanadium constituant les espèces associées. On a ainsi pu montrer que l'intensité du transfert d'intervalence croît linéairement avec le taux de V(IV) dans le polymère jusqu'à 25 %. Au delà de cette composition les chaînes polyvanadiques commencent à être rompues et les propriétés sont modifiées. La présence de V(IV) dans les sols d'acides polyvanadiques nous a permis leur étude par R.P.E. Un des résultats les plus marquants réside dans la mise en évidence de mouvements locaux dans les chaînes en accord avec leur flexibilité détectée par diffusion de la lumière.

Un autre objectif de notre étude consistait à étudier l'influence des conditions de préparation sur les propriétés des sols obtenus. On a ainsi pu synthétiser à basse température des sols qui diffèrent de ceux préparés à température ambiante par leur viscosité. Ces sols restent inchangés au cours du vieillissement ou après un chauffage prolongé. Ils donnent après séchage des xérogels identiques à ceux obtenus à partir de sols préparés à température ambiante. Il semble donc que l'eau d'hydratation soit un facteur déterminant pour la stabilité de l'édifice polymérisé au moment de sa formation.

Outre l'intérêt fondamental que présente cette étude, la connaissance de la nature des espèces et de leurs propriétés offre un intérêt certain pour les utilisations pratiques de ces sols ou gels semi-conducteurs.

*
* *

- B I B L I O G R A P H I E -

(1) J.P. JOLIVET, J. LEFEBVRE, Rev. Chim. Minérale, 9, 845, 1972.

(2) M. MICHAUD, M.C. LEROY, J. LIVAGE, Mater. Research Bull., 11, 1425, 1976.

(3) R.J. COLTON, A.M. GUZMAN, J.W. RABALAIS, Accounts Chem. Research, 11, 170, 1978.

(4) U.B. BRAY, C.R. DICKEY, Ind. Eng. Chem., Prod. Research Dev., 14, 295, 1975.

(5) R. MASSART, Compt. Rend. Acad. Sci., 291 C, 1, 1980.

(6) E. MULLER, Kolloïd Zeitschrift, 8, 302, 1911.

(7) P. DULLBERG, J. Phys. Chem., 45, 129, 1903.

(8) A. DITTE, Compt. Rend. Acad. Sci., 101, 698, 1885.

(9) W. BILTZ, Ber., 37, 1098, 1904.

(10) P.J. ANTIKAINEN, Snomen Kemistilehti, 33 B, 94, 1960.

(11) R.P. MITRA et A.K. BARNEJEE, J. Sci. Ind. Research, India, 19 B, 492, 1960.

(12) RAYLEICH, Phil. Mag., 41, 107 ; 274 et 477, 1871.

(13) B.H. ZIMM, J. Phys. Chem., 16, 1093, 1948.

(14) J. LEMERLE, Soc. Chim. France, 3, 28, 1974.

(15) K.O. PEDERSEN, J. Phys. Chem., 62, 1282, 1958.

(16) H.G. ELIAS, Méthodes de l'ultracentrifugation analytique, Beckman, Genève, 1961.

(17) K.E. VAN HOLDE et R.L. BALDWIN, J. Phys. Chem. 62, 734, 1958.

(18) W.J. ARCHIBALD, J. Phys. Colloïd. Chem., 51, 1204, 1947.

(19) J. LEMERLE, Thèse d'état, Univ. Paris VI, 1971.

(20) R. TRAUTMAN, J. Phys. Chem., 60, 1211, 1956.

(21) R. TRAUTMAN et F. CRAMPTON, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4036, 1959.

(22) L. MANDELKERN, P.J. FLORY, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.

(23) T. SVEDBERG et K.O. PEDERSEN, The ultracentrifugation Johnson reprint, New-York, 1960.

(24) J. LEMERLE, Rev. Chim. Minérale, 9, 863, 1972.

(25) G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie analytique, Masson Edit., Paris 4ème éd., p. 962.

(26) A. EINSTEIN, Ann. Physik, 19, 289, 1906.

(27) A. EINSTEIN, Ann. Physik, 34, 591, 1911.

(28) R. SHIMHA, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940.

(29) J. HELLER et N. PUCH, J. Colloïd Sci., 12, 294, 1957.

(30) K.A. STACEY, Light Scattering in Physical Chemistry, Butterworths, Londres, 1956.

(31) J.B. DONNET, H. ZBINDEN, H. BENOIT, M. DAUNE, N. DUBOIS, J. POUYET, G. SHEIBLING, G. VALLET, J. Chim. Phys., 47, 52 , 1950.

(32) J.B. DONNET, J. Chim. Phys., 50, 363, 1953.

(33) F. SECHERESSE, J. LEMERLE, J. LEFEBVRE, Bull. Soc. Chim. France, 11, 2423, 1974.

(34) J. VINOGRAD, R. BRUNER, R. KENT and H. WEIGLE, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., 49, 902, 1963.

(35) D.A. YPHANTIS, Ann. New-York Adac. Sci., 88, 586, 1960.

(36) D.A. YPHANTIS, Biochemistry, 3, 297, 1964.

(37) S. BROHULT, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, 12, 4, 1940.

(38) H.K. SCHACHMAN, Ultracentrifugation in Biochemistry Academic press, New-York, 1959.

(39) S. NEWMAN et F. EIRICH, J. Colloïd Sci., 5, 541, 1950.

(40) M. WALES et K.E. VAN HOLDE, J. Polymer Sci., 8, 449, 1952.

(41) L. MANDELKERN, W.R. KRIGBAUM, M.A. SCHERAGA and P.J. FLORY, J. Chem. Phys., 20, 1392, 1952.

(42) K. TAKIYAMA, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 329 et 555, 1958.

(43) W. PRANDT and A. HESS, Z. Anorg. Chem., 82, 116, 1913.

(44) K. HUBER and H. ZBINDEN, Z. Anorg. Chem., 258, 188, 1949.

(45) H. ZBINDEN and K. HUBER, Experientia, 3, 452, 1947.

(46) U.T. FOREMAN, J. Chem. Phys., 32, 277, 1960.

(47) J. LIVAGE, N. GHARBI, M. MICHAUD et A. REVCOLEVSCHI, 3ème conférence internationale sur les métaux ultra-trempés,1978.

(48) N. GHARBI, C. SANCHEZ, J. LIVAGE, J. LEMERLE, L. NEJEM, J. LEFEBVRE, Inorg. Chem., sous presse.

(49) J.B. GODDARD et A.M. GONAS, Inorg. Chem., 12, 3, 1973.

(50) H. WU, J. Biol. Chem., 43, 189, 1920.

(51) F. CHAUVEAU, Bull. Soc. Chim. France, 27, 810, 1960.

(52) P. SOUCHAY et G. CARPENI, Bull. Soc. Chim. France, 13, 160,1946.

(53) P. SOUCHAY, Les ions minéraux condensés, Masson Edit.,Paris 1969.

(54) J. LEMERLE, L. NEJEM et J. LEFEBVRE, J. Chem. Research M, 5301, 1978 ; S, 444, 1978.

(55) F.J.C. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI, Acta Chem. Scand., 10, 957, 1956.

(56) B. ODD, M.M. RAFAT, S. INGE, Acta Chem. Scand., 31 A, 329, 1977.

(57) J. LEMERLE, J. LEFEBVRE, Analusis, 10(1), 50, 1982.

(58) J. LEMERLE, L. NEJEM et J. LEFEBVRE, J. Inorg. Nuclear Chem., 43, 2683, 1981.

(59) F. THEOBALT, Thèse d'état, Besançon, 1975.

(60) J. LEMERLE, L. NEJEM et J. LEFEBVRE, J. Inorg. Nuclear Chem., 42, 17, 1980.

(61) M.C. LANG, C. NOEL et A.P. LEGRAND, J. Polymer Sci., 15, 1329, 1977.

(62) P. KANTOR, A. REVCOLEVSCHI et R. COLLONGUES, J. Mater. Sci., 8, 1359, 1973.

(63) L. RIVOALAN, A. REVCOLEVSCHI, J. LIVAGE et R. COLLONGUES, J. Non-Cryst-Solids, 21, 171, 1976.

(64) N. GHARBI, Thèse 3ème cycle, Univ. Paris VI, 1979.

(65) P. ALDEBERT, P. BAFFIER, N. GHARBI and J. LIVAGE, Mater.Research Bull., 16, 669, 1981.

(66) H.G. BACKMANN, F.R. AHMED, W.H. BARNES, Z. Krist., 115, 110 , 1961.

(67) Brevets KODAK PATHE 2318442 (1977)
2303310 (1975)

(68) F. THEOBALD, Bull. Soc. Chim. France, 7-8, 1608, 1975.

(69) C.S. MARVEL and C.E. DENOON Jr.,J.Amer.Chem.Soc., 60,1045, 1938.

(70) C.J. BALLHAUSEN et H.R. GRAY, Inorg. Chem., 1, 111, 1962.

(71) N.S. HUSH, Progr. Inorg. Chem., 8, 391,1967.

(72) J. SELBIN, T.R. ORTOLANO and F.J. SMITH, Inorg. Chem. 2, 1315, 1963.

(73) T.R. ORTOLANO, J. SELBIN and S.P. Mc GLYNN, J. Chem. Phys., 41, 262, 1964.

(74) A.B. SCOTT, J.C. Mc CULLOCH, K.M. MAR, Conduction in low mobility materials, p. 105, TAYLOL et FRANCIS Ltd Publ., Londres 1971 .

(75) V. IOFFE et I. PATRIMA, Phys. Status Solidi, 40 B, 389, 1970.

(76) J. HAEMERS, E. BAETENS et J. VENNICK, Phys. Status Solidi (a), 20, 381, 1973.

(77) F.P. KOFFYBERG and F.A. BENKO, Phil. Mag., 38 B, 357, 1978.

(78) J.H. PERLSTEIN, J. Solid State Chem., 3, 217, 1971.

(79) J. BULLOT, O. GALLAIS, M. GAUTHIER and J. LIVAGE, Appl. Phys. Letters, 36, 986, 1980.

(80) I.G. AUSTIN and N.F. MOTT, Adv. Phys., 18, 41, 1969.

(81) C. SANCHEZ, N. GHARBI, J. LIVAGE, L. NEJEM, J. LEMERLE, J. LEFEBVRE, 21ème conférence internationale de chimie de coordination ; Toulouse 1980.

(82) J. LIVAGE, N. GHARBI, M. MICHAUD, J. LEMERLE, L. NEJEM, J. LEFEBVRE, Nato Adv. Study Inst. Ser., Ser. C, 61, 553, 1980.

(83) R. WILSON and D. KIVELSON, J. Chem. Phys., 44, 154, 1966.

(84) N.D. CHASTEEN, M.W. HANNA, J. Phys. Chem., 76, 3951, 1972.

(85) P. TOUGNE, A.P. LEGRAND, C. SANCHEZ and J. LIVAGE, J. Phys. and Chem. of Solids, 42, 101, 1981.

(86) A. KAHN, J. LIVAGE et R. COLLONGUES, Phys. Status Solidi (a), 26, 175, 1974.

(87) H.T. EVANS, Z. Krist., 114, 257, 1960.

(88) A.G. SWALLOW, F.R. AHMED and W.H. BARNER, Acta Cryst., 21, 397, 1966.

(89) E. GILLIS and E. BOESMAN, Phys. Status Solidi, 14, 337, 1966.

(90) N. GHARBI, C. R'KHA, D. BALLUTAUD, M. MICHAUD, J. LIVAGE, J.P. AUDIERE and G. SCHIFFMACHER, J. Non-Cryst. Solids, 46, 247, 1981.

(91) M.B. ROBIN and P. DAY, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 247, 1967.

(92) T. ALLERSMA, R. HAKIM, T.N. KENNEDY and J.D. MACKENZIE, J. Chem. Phys., 46, 154, 1967.

(93) L. MURAWSKI, C.H. CHUNG and J.D. MACKENZIE, J. Non-Cryst. Solids, 32, 91, 1979.

(94) M.M. IANNUZZI, C.P. KUBIAK and P.H. RIEGER, J. Phys. Chem., 80, 541, 1976.

(95) H. HOMEL, L. FACCHINI, A.P. LEGRAND and J. LECOURTIER, European Polymer J., 14, 803, 1978.

*
* *

ERRATA

Page 37 , dernière ligne : soluté - soluté au lieu de solvant - soluté.

Page 40 , dernière ligne : des mouvements au lieu des mouvement.

Pages 50 et 52 : aux légendes des figures 9 et 10 : ajouter (1 cm correspond à 1 Å).

Page 67 , titre du chapitre : polyvanadique au lieu de polivanadique.

Page 147 , quatrième ligne à partir du bas de la page : contre - ion au lieu de cation.

Page 169 , septième ligne : des ions V(V) au lieu des ions V(IV).

Page 179 , tableau 18, cinquième, sixième et septième lignes : transition d-d au lieu de transfert d-d.

Page 181 , légende de la figure 57, troisième ligne : en fonction de l'inverse de la température au lieu de en fonction de la température.

o

o o